

Bogumiła Winid*, Krzysztof Brudnik, Jerzy Przybyło****

**OCENA SYTUACJI HYDROGEOLOGICZNEJ
ZŁOŻA SOLI WIELICZKA
W REJONIE WYCIEKÓW WVI-32, WVII-16 I WVI-6
NA PODSTAWIE ZMIAN ICH PARAMETRÓW CHEMICZNYCH**

1. WSTĘP

Wycieki WVI-32, WVII-16 i WVI-6 zlokalizowane są w rejonie północnej granicy złoża Wieliczka. Stanowią ok. 57% wszystkich wód dopływających do złoża i są wodami nienasyconymi względem halitu. Wszelkie zjawiska hydrogeologiczne w kopalni soli podlegają kontroli, która polega na pomiarach wydajności wycieków i oznaczeniu zawartości podstawowych jonów, między innymi: Cl^- i SO_4^{2-} . Analizowano zmienność zawartości tych składników w czasie, ich zależności, a także policzony na ich podstawie wskaźnik siarczanowości.

Interpretację zależności między parametrami wycieków przeprowadzono metodą graficzną i statystyczną. Zależności między parametrami badano, obliczając macierze korelacji i wartości istotne statystycznie (te, dla których poziom istotności p był mniejszy niż 0,05) były weryfikowane na podstawie przebiegów wykresów.

2. CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA WYCIEKÓW

Podstawą oceny chemizmu omawianych wycieków były oznaczenia zawartości poszczególnych jonów, wykonywane przez kopalnię w przedziałach czasowych [4], a także wyniki opróbowania wycieków [8], które były między innymi podstawą modelowania hydrogeochemicznego (za pomocą programów PHREEQE [2] i PHRQPITZ [3]).

Zawartość poszczególnych jonów, ich wzajemne proporcje, czyli wskaźniki hydrochemiczne (przede wszystkim $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$, który w wodach pochodzenia infiltracyjnego mineralizujących się na skutek rozpuszczania soli kamiennej, osiąga wartości 500÷3000 [7]), oraz

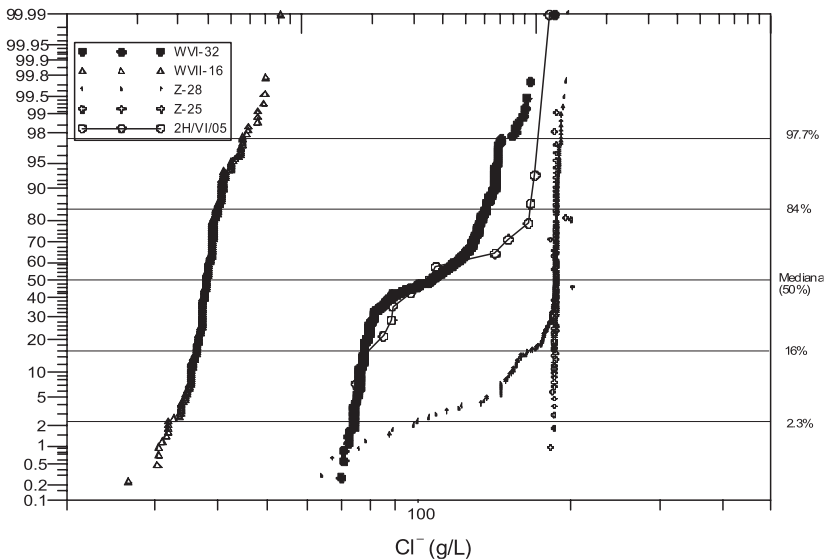
* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Kopalnia Soli „Wieliczka”

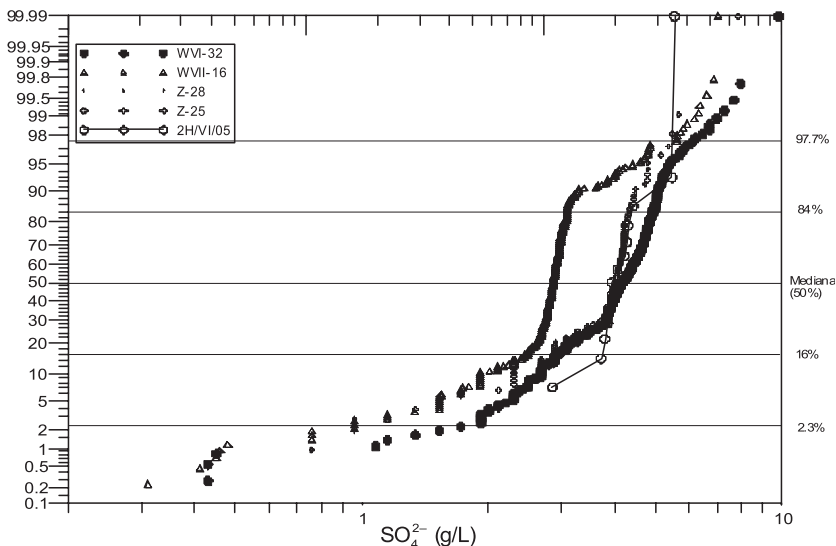
wskaźniki nasycenia względem minerałów złoża świadczą, że mineralizacja badanych wód jest wynikiem rozpuszczania minerałów złoża solnego. Skład chemiczny potwierdza infiltracyjny charakter wycieków.

3. ZMIENNOŚĆ ZAWARTOŚCI JONÓW SIARCZANOWYCH, CHLORKOWYCH I WSKAŹNIKA SIARCZANOWOŚCI

Występowanie jonów chlorkowych i siarczanowych w wodach obecnych w złożu solnym jest spowodowane rozpuszczalnością występujących tam minerałów. Wskaźnik siarczanowości $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$, który jest wykorzystywany przy ocenie warunków utleniająco-redukcyjnych, może określać relacje między zawartością jonów chlorkowych i siarczanowych. W wyniku wysładzenia wycieku następuje spadek zawartości jonów chlorkowych i siarczanowych. Zwiększenie zawartości jonów siarczanowych i chlorkowych świadczy o postępującym ługowaniu złoża, może być to wynikiem krążenia wody po rejonach jeszcze nie rozługowanych. Spadek wartości wskaźnika siarczanowości został uznany jako sygnał ostrzegawczy przed zagrożeniem wodnym dla cechsztyńskich kopalń soli na Niżu Polskim [6]. Szczególnie dotyczyło to wycieków w strefach anhydrytowych. Znaczenie tego wskaźnika jest większe dla złóż cechsztyńskich niż dla miocęńskich, co związane jest z różnicami strukturalnymi i głębokością eksploatacji [6]. Badając wartość wskaźnika siarczanowości w całej grupie wycieków Kopalni Soli Wieliczka [8], stwierdzono, że wartości powyżej 10 występują w wodach o niskim zasoleniu (których obecność świadczy o zagrożeniu wodnym), natomiast wartości z przedziału 1÷10 nie zawsze świadczą o zagrożeniu wodnym, ponieważ wartości z tego przedziału mają też wycieki o pełnym zasoleniu. Nie stwierdzono wartości wskaźnika siarczanowości poniżej 1 w wyciekach nienasyconych (o zaw. NaCl < 300 g/l).



Rys. 1. Zmienność zawartości Cl⁻



Rys. 2. Zmienność zawartości SO_4^{2-}

Zmienność zawartości jonów chlorkowych i siarczanowych przedstawiono na wykresach częstości skumulowanej (rys. 1 i 2).

Jak wynika z przedstawionych wykresów, zmienność zawartości jonów siarczanowych jest podobna we wszystkich wodach badanych wycieków i większa niż zmienność zawartości jonów chlorkowych. Wycieki różnią się zawartością jonu chlorkowego i zróżnicowaniem tego składnika. Wody wycieki WVII-16 i dopływu Z-25 mają mniejszą zmienność niż pozostałe.

Zależność zmienności danej cechy w przedziale czasowym może być opisana za pomocą współczynnika korelacji. Znak współczynnika korelacji informuje o kierunku korelacji, natomiast bezwzględna wartość o sile związku. Korelacja ujemna występuje wtedy, gdy wzrostowi wartości jednej cechy odpowiada spadek średnich wartości drugiej cechy, a korelacja dodatnia – jeżeli wzrost wartości jednej cechy odpowiada wzrostowi średnich wartości drugiej cechy [5]. Wartość ujemna współczynnika korelacji świadczy o malejącej tendencji, dodatnia zaś o wzroście. Wartość bezwzględna tego współczynnika wskazuje, jak silna jest ta korelacja.

Biorąc pod uwagę trzy elementy:

- 1) wartość wskaźnika siarczanowości,
- 2) zawartość jonów siarczanowych,
- 3) zawartość jonów chlorkowych,

badano współczynniki korelacji dla zmienności tych cech w czasie.

Wartości współczynników korelacji zamieszczono w tabeli 1.

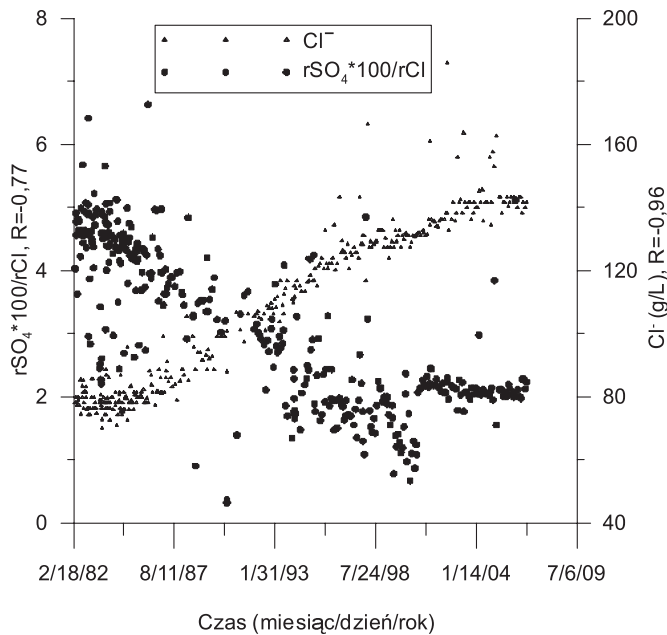
W przypadku wycieku WVII-16 wartości współczynnika korelacji dla zawartości jonów siarczanowych i wskaźnika siarczanowości są prawie takie same, mają wartości ujemne i brak jest istotnego statystycznie współczynnika korelacji dla zawartości jonów chlorkowych.

Jeżeli współczynniki osiągają podobną wartość, oznacza to, że zmienność rozpuszczenia halitu nie ma większego wpływu na rozpuszczalność minerałów siarczanowych. Może to być związane z tym, że ilość rozpuszczonych jonów chlorkowych jest stała, bądź ulega niewielkim zmianom, podczas kiedy ilość jonów siarczanowych maleje.

Ponieważ halit jest łatwiej rozpuszczalny niż minerały siarczanowe, świadczy to o tym, że woda rozługowała strefę siarczanową bądź minerały siarczanowe w złożu solnym, natomiast jej nasycenie względem halitu jest stałe.

Tabela 1
Wartości współczynników korelacji dla omawianych wyników

Parametry	WVII-16	WVI-32	Z-28	Z-25	2H/VI/05
Okres badawczy	1982–2006	1982–2006	1997–2006	1983–2006	2005–2006
Liczba danych	435	365	358	105	14
Cl ⁻		0,97		0,29	–
SO ₄ ²⁻	-0,16	-0,31	-0,16	0,56	–
$\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$	-0,14	-0,77	–	0,55	0,77



Rys. 3. Wartość wskaźnika $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$ i zawartość Cl⁻ dla wycieku WVI-32

W przypadku wycieku WVI-32 współczynnik korelacji dla zawartości jonów siarczanowych ma wartość bezwzględną mniejszą niż dla wskaźnika siarczanowości, jednocześnie współczynnik korelacji dla zawartości jonów chlorkowych ma wartość istotną statystycznie i dodatnią (rys. 3).

Zależność będąca wynikiem wzrastającej liczby jonów chlorkowych, potwierdzona istotną wartością współczynnika korelacji o wartości dodatniej, może być przesłanką wzrostu zagrożenia wodnego. Jeżeli współczynnik korelacji ma bezwzględną wartość większą dla wskaźnika siarczanowości niż dla jonów siarczanowych, może być to wynikiem wzrastającej liczby jonów chlorkowych (potwierdzonej dodatnią wartością współczynnika korelacji zawartości jonów chlorkowych) przy jednoczesnej zmniejszającej się liczbie jonów siarczanowych. Może to nastąpić w sytuacji, jeżeli strefa siarczanowa została rozługowana i na skutek tego postępuje rozługowanie złoża solnego. Sytuacja taka z punktu widzenia zagrożenia wodnego wydaje się niebezpieczna. O rozługowaniu strefy siarczanowej w rejonie wycieku WVI-32 może świadczyć także wartość wskaźnika $\frac{rCa^{2+}}{rSO_4^{2-}}$ (około 1), a także wy-

niki modelowania hydrogeochemicznego. Wskaźniki nasycenia względem gipsu i anhydrytu wskazują na stan bliski nasycenia tymi minerałami [8].

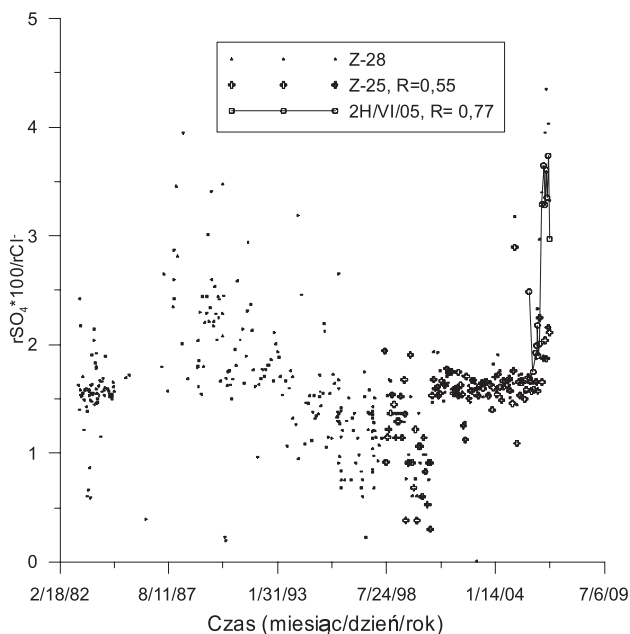
Badanie zależności między wydajnością a chemizmem wycieku skłania ku hipotezie, że wraz z wzrostem wydajności występuje tendencja wzrostu zasolenia. Współczynnik korelacji dla tych cech ma wartość 0,35, natomiast maleje zawartość jonów siarczanowych, współczynnik korelacji $-0,27$. Nie stwierdzono zależności między wydajnością a zawartością tych jonów dla pozostałych wycieków.

Zmienność zawartości wskaźnika siarczanowości dla dopływów wycieku WVI-6 przedstawiono na rysunku 4.

Na podstawie przebiegu wykresów i policzonych współczynników korelacji dla zależności poszczególnych cech w badanych przedziałach czasowych, można zauważyć wzrost wskaźnika siarczanowości w ostatnim okresie od roku 2004 (rys. 4). Dla dopływów Z-25 i 2H/VI/05 jest to potwierdzone istotną z punktu widzenia statystyki wartością współczynnika korelacji. W przypadku wycieku 2H/VI/05 wzrost wartości wskaźnika siarczanowości jest spowodowany obniżaniem się zasolenia. Od momentu przejścia części dopływu przez odwiert 2H/VI/05 obserwuje się też spadek zasolenia dopływu Z-28. Może to świadczyć o tym, że nowym odwiertem przejęto część dopływu, ograniczając kontakt infiltrującej wody ze złożem, co ogranicza ługowanie halitu. Biorąc pod uwagę zawartość siarczanów i wartość wskaźnika $\frac{rCa^{2+}}{rSO_4^{2-}}$, który osiągał wartości około 1 w okresie (04-2006 – 07-2006),

należy sądzić, że nie została ograniczona droga przepływu w strefie siarczanowej.

W przypadku dopływu Z-25 współczynniki korelacji zawartości jonów siarczanowych i wskaźnika siarczanowości osiągają podobną wartość, co może oznaczać, że zmienność rozpuszczania halitu nie ma większego wpływu na rozpuszczalność minerałów siarczanowych. Ponieważ halit jest łatwiej rozpuszczalny niż minerały siarczanowe, może to być spowodowane dopływem przez rozługowaną strefę siarczanową solanki o stałym nasyceniu względem halitu. Z punktu widzenia zagrożenia wodnego złoża świadczy to o pewnej stabilności w ługowaniu złoża.



Rys. 4. Wartość wskaźnika $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$ dla wycieku WVI-6

4. WNIOSKI

Skład chemiczny wycieków wskazuje na wtórne, będące wynikiem rozpuszczania halitu, zasolenie wycieków, co świadczy o ich infiltracyjnym charakterze.

Zmiany zawartości jonów chlorkowych, siarczanowych i wskaźnika siarczanowości wynikają z relacji między rozpuszczaniem minerałów siarczanowych i soli kamiennej.

Zarówno zależności między poszczególnymi jonami, jak i ich zmienność w przedziałach czasowych, wskazują na szczególnie niebezpieczną sytuację hydrogeologiczną w rejonie dopływu WVI-32. Dodatkowo potwierdza to wydajność ujęcia, która charakteryzuje się tendencją wzrostową.

Brak wyraźnych zależności między wydajnością a składem chemicznym czy poszczególnymi jonami może być wynikiem skomplikowanego reżimu hydrogeologicznego, co związane jest ze zróżnicowaniem strefy siarczanowej i skomplikowaną budową geologiczną.

LITERATURA

- [1] *Bilans wycieków KS Wieliczka za 2006 rok*. Wieliczka, Arch. Dział. Geol. 2006
- [2] Parkhurst D.L.: *User's guide to phreeqc- a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations, US geological survey*. Water-Resources Investigations Report 95-4227, 1995

- [3] Plummer L.N., Parkhurst D.L., Fleming G.W., Dunkle S.: *A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines*. US Geological Survey Water- resources Investigations Report 88-4153m, 1988
- [4] *Rejestr wycieków kopalnianych*. Wieliczka, Arch. Dział. Geol.
- [5] Stanisław A.: *Przystępny kurs statystyki w oparciu o program Statistica*. Kraków, 1989
- [6] Ślizowski K. *et al.*: *Kompleksowe badania cieczy i wycieków kopalnianych i wynikająca stąd ocena stopnia zagrożenia wodnego kopalni „Kłodawa”*. Kraków, IGPiBP AGH 1989 (praca niepublikowana)
- [7] Vengosh A., Rosenthal E.: *Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country*. Journal of Hydrology, 156, 1994, 389–430
- [8] Winid B.: *Wycieki solanek związane ze złożami soli kamiennej i znaczenie analizy ich parametrów w obserwacji warunków hydrogeologicznych na przykładzie Kopalni Soli Wieliczka*. Kraków, Wydział WNiG AGH 2003 (praca doktorska)