

Bogumiła Winid*

**OCENA STANU SKŁADU HYDROCHEMICZNEGO
WYBRANYCH WYCIEKÓW KS WIELICZKA
NA PODSTAWIE MODELOWANIA HYDROGEOCHEMICZNEGO****

1. WPROWADZENIE

Programy komputerowe PHREEQE i PHRQPITZ są wykorzystywane do tworzenia modeli procesów hydrogeochemicznych. Programy te na podstawie analizy fizykochemicznej, uwzględniając prawa chemii i termodynamiki umożliwiają ocenę stanu równowagi składu chemicznego wód podziemnych. Przeprowadzone w ramach programów działania opisują oddziaływanie w wieloskładnikowym układzie woda – faza stała – faza gazowa i pozwalają obliczać formy migracyjne składników roztworu wodnego (specjacje) oraz wskaźnik nasycenia roztworu względem określonych faz mineralnych [1, 3]. Częściej wykorzystywany jest program PHREEQE [5]. W programie PHREEQE obliczenia współczynników aktywności jonów oparte są na elektrostatycznej teorii Debye Huckela, która odnosi się do wód o niskiej sile jonowej do $I = 0,7$ (taką wartość osiąga roztwór będący odpowiednikiem średniego składu wody morskiej). Program PHRQPITZ [6] wykorzystujący równania Pitzera wyprowadzone na podstawie badań stanu nasycenia w wodach o wysokiej sile jonowej [2] jest stosowany do wód o wysokich stężeniach. Program jest stosowany do modelowania reakcji zachodzących zarówno podczas naturalnych procesów, jak i sztucznych zabiegów z udziałem wód o podwyższonej sile jonowej. Według [7] modelowania równowag fazowych wykonywane za pomocą programu PHRQPITZ są generalnie zgodne z danymi doświadczalnymi

Należy zaznaczyć, że wadą programu PHRQPITZ jest ograniczona ilość informacji, na których bazują obliczenia. Wprowadzany zbiór danych obejmujący oznaczenia: Na, K, Mg, Ca, H, Cl, SO_4 , OH, HCO_3 , CO_3 , CO_2 , H_2O , może być jeszcze rozszerzony o Fe, Mn, Sr, Ba, Li, Br. Program nie uwzględnia procesów redukcyjnych i dlatego wszystkie oblicze-

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań własnych Wydziału Wiertnictwa Nafty i Gazu nr 10.10.190.343

nia wykonywane są przy stałej wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego Eh takiej, która po przeliczeniu na wartość pe wynosi 4,0. Wskaźnik $pe = -\lg(e)$ jest ujemnym logarytmem zawartości wolnych elektronów (w roztworze nie ma wolnych elektronów). Takie przeliczenie ułatwia jednak obliczenia geochemiczne. Tych ograniczeń natomiast nie ma program PHREEQE, jednak – jak wspomniano wcześniej nie można go stosować do wód bardziej słonych niż morskie.

2. STAN RÓWNOWAGI WODA-SKAŁA WEDŁUG MODELOWANIA HYDROGEOCHEMICZNEGO

Stany równowagi fazowej były określane dla 42 prób wód (w większości solanek) z Kopalni Soli Wieliczka z wykorzystaniem oby programów. Celem badań było określenie, czy obecne w złożu wody są w stanie rozpuszczać minerały ewaporatowe (głównie halit), a przez to stanowią zagrożenie dla kopalni. Wykonano szczegółowe analizy fizykochemiczne opróbowanych wycieków, wybranych spośród 195 wycieków (stan na koniec grudnia 2007) [8]. Wody obecne w złożu (w większości solanki) można z uwagi na ich pochodzenie podzielić na cztery grupy: dopływające z północnej granicy złoża (z warstw chodenickich), ze spągu złoża (z warstw skawińskich) dopływające z nadkładu oraz krążące po złożu wody nie zawsze sprecyzowanego pochodzenia, które mogą być przeciekami z poziomów wyższych. Wśród opróbowanych wycieków 16 wód były to dopływy z warstw chodenickich, 9 – z warstw skawińskich, 7 – z czwartorzędowego nadkładu i 9 – krążące po złożu solanki.

Biorąc pod uwagę ograniczenia stosowania modeli termodynamicznych, przeprowadzono obliczenia w dwu wersjach: dla wycieków o niskiej sile jonowej za pomocą programu PHREEQE i dla wycieków o wysokiej sile jonowej za pomocą programu PHRQPITZ. Wśród opróbowanych wycieków były też wody o niskiej sile jonowej (I), dla których zastosowanie programu PHREEQE było więc jak najbardziej właściwe.

Stany równowagi fazowej były określane dla wszystkich 42 prób z wykorzystaniem obu programów. Uwzględniono minerały, które mogą występować w złożu soli, i te, których indeksy nasycenia wskazywały na stan równowagi bądź możliwość wytrącania się minerałów (były to minerały halit, gips, anhydryt, kalcyt, dolomit i aragonit). Stany równowagowe dla wycieków dopływających z różnych kierunków, to znaczy od strony północnej granicy złoża, od spągu i z nadkładu, oraz dla wycieków krążących po złożu zostały przedstawione w tabeli 1.

Stan równowagi z danym minerałem występuje, jeżeli wskaźnik nasycenia danym minerałem osiągnie wartość bliską zeru [4]

$$SI = \log(IAP/KT) = 0 \pm 0,05 \log(KT) > 0$$

gdzie:

IAP – iloczyn aktywności składników w roztworze,

KT – stała równowagi odpowiadająca iloczynowi aktywności składników w stanie równowagowym.

W tabeli 1 zamieszczono trzy możliwości dla każdego układu fazowego minerał – woda.

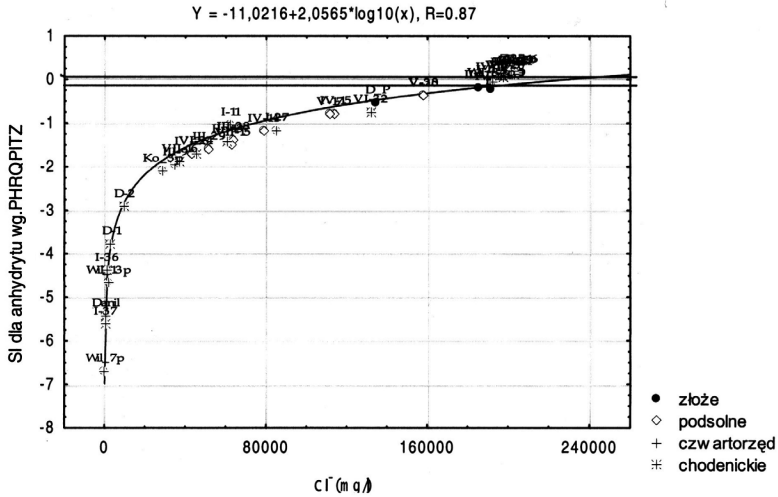
Tabela 1

Ilość badanych wycieków Kopalni Soli Wieliczka o różnym pochodzeniu w trzech stanach układu fazowego minerał – woda

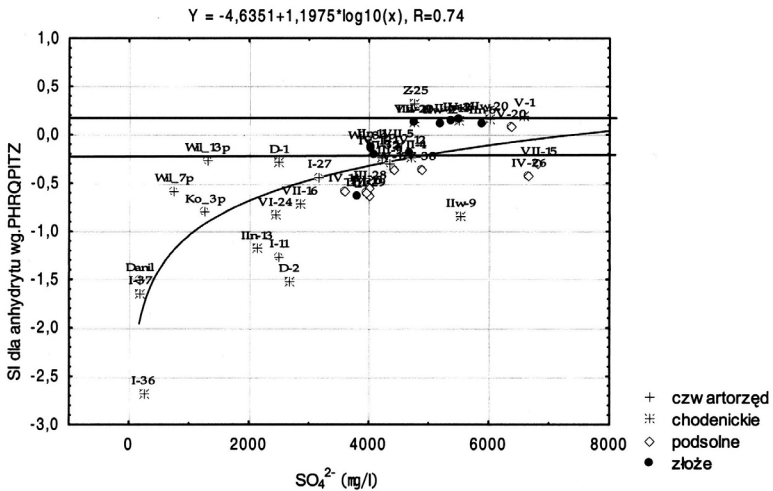
Minerał	Wody chodnickie		Wody skawińskie		Wody czwartorzędowe		Wody krążące po złożu	
	PHROQPITZ	PHREEQE	PHROQPITZ	PHREEQE	PHROQPITZ	PHREEQE	PHROQPITZ	PHREEQE
Halit – stan:								
nasyccenia	6	5					4	3
bliski nasyccenia	2	3					2	3
nienasyccony	8	8	wszystkie (9)	wszystkie (9)	wszystkie (9)		3	3
Gips – stan:	1							
nasyccenia		6						5
bliski nasyccenia	8	2	4	6	2	3	9	4
nienasyccony	7	7	5	3	5	4		
Anhydryt – stan:								
nasyccenia	3	5	1	1				1
bliski nasyccenia	5	3		3			9	8
nienasyccony	10	8	8	5	7	6		
Aragonit – stan:								
nasyccenia	7	4	3	3	1	3	4	
bliski nasyccenia	9	12	6	6	6	4	4	6
nienasyccony							1	3
Kalcyt – stan:								
nasyccenia	9	8	7	3	4	4	4	1
bliski nasyccenia	6	8	2	6	2	2	5	7
nienasyccony					1	1		1
Dolomit – stan:								
nasyccenia	8	4	7	6	2	2	6	2
bliski nasyccenia	8	12	2	3	5	4	3	6
nienasyccony						1		1

Stan przesylenia danym minerałem oznacza, że $SI > 0 + \log(KT)$, stan bliski nasycenia określa $SI = 0 \pm \log(/KT)$, stan niedosycenia danym minerałem występuje, jeżeli $SI < 0 - \log.(KT)$.

Badano zależność wskaźnika nasycenia dla poszczególnych minerałów względem wartości głównych jonów i wskaźników hydrochemicznych. Stan równowagi względem halitu zależy od zawartości Cl^- – tę zależność logarytmiczną przedstawiono na rysunku 1. Zależność między zawartością jonów siarczanowych a rozpuszczalnością anhydrytu została przedstawiona na rysunku 2.

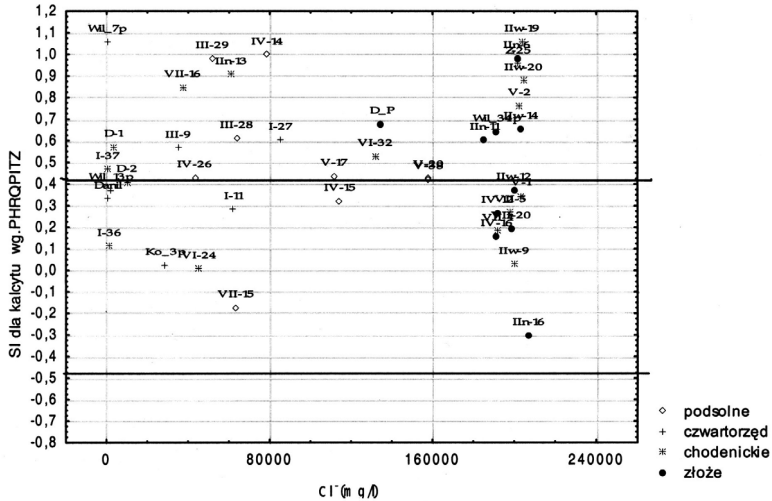


Rys. 1. Zależność wskaźnika halitu od zawartości Cl^-

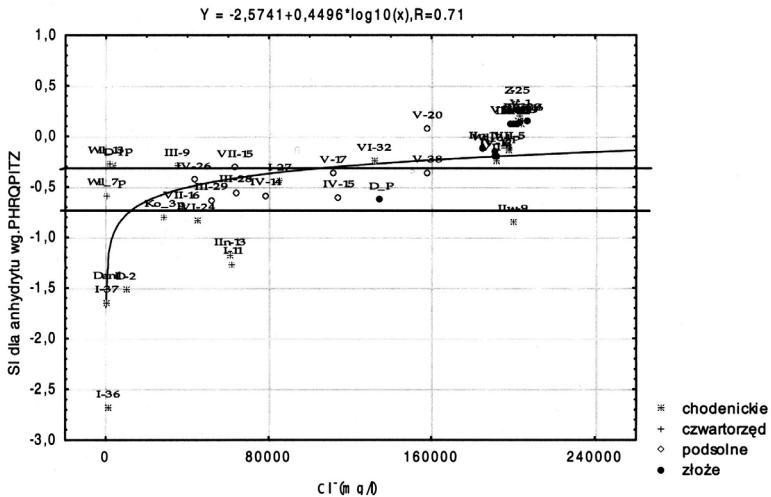


Rys. 2. Zależność wskaźnika nasycenia anhydrytu od zawartości SO_4^{2-}

Zarówno rozmieszczenie punktów na wykresach, jak i policzone wskaźniki korelacji świadczą o słabszym powiązaniu tych parametrów, podobnie jak w przypadku zależności między rozpuszczalnością anhydrytu i zawartością Cl^- (rys. 4). Brak jest zależności między równowagowym stężeniem minerałów węglanowych a zasoleniem (zawartością Cl^-) (rys. 3).



Rys. 3. Zależność wskaźnika nasycenia kalcytu od zawartości Cl^-



Rys. 4. Zależność wskaźnika nasycenia anhydrytu od zawartości Cl^-

Podstawą graficznej prezentacji zależności między wskaźnikami nasycenia poszczególnych minerałów a stężeniem składników były wyniki obliczeń stanów równowagowych przeprowadzonych programem PHRQPITZ, obliczenia wykonane za pomocą programu

PHREEQE tylko nieznacznie odbiegają od tych przeprowadzonych programem PHRQPITZ, co można zaobserwować na podstawie analizy danych zawartych w tabeli 1. Na rysunkach uwzględniono wielkość $\pm 0,05 \cdot \log(KT)$. Wycieki znajdujące się w zaznaczonym tą wielkością obszarze znajdują się w stanie bliskim nasycenia, wycieki, powyżej tego obszaru są w stanie przesylenia danym minerałem, a poniżej w stanie nienasyconym.

3. WNIOSKI

Z przedstawionych na wykresach (rys. 1–4) danych wynikają następujące wnioski.

- 1) Do KS Wieliczka dopływają z trzech kierunków wody, których stan równowagowy wskazuje, że mogą rozpuszczać sól kamienną gips, anhydryt. Według obu programów trzy wycieki, które są solankami krążącymi po złożu, mogą w nieznacznym stopniu rozpuszczać sól kamienną, podczas gdy pozostałe nie powinny ługować złoża (osiągnęły stan nasycenia lub bliski nasycenia względem halitu gipsu i anhydrytu).
- 2) Intensywność ługowania CaSO_4 wydaje się mniejsza niż NaCl , co może być spowodowane słabszą rozpuszczalnością i mniejszą zawartością minerałów siarczanowych na drodze przepływu w porównaniu z halitem. Rezultatem tego zjawiska może być spadek wskaźnika siarczanowości przy intensywniejszym przepływie obserwowany w przypadku wycieku WVI-32 [9]. Należy jednak zaznaczyć, że w większości wycieków nie stwierdzono istnienia zależności potwierdzających tę prawidłowość.
- 3) Logarytmiczne zależności między wskaźnikiem nasycenia względem halitu i zawartością NaCl (rys. 1) przy mniej wyraźnej zależności między wskaźnikiem nasycenia minerałów siarczanowych a zawartością jonów SO_4^{2-} (rys. 2) mogą świadczyć o większej złożoności procesu rozpuszczania minerałów siarczanowych niż halitu.
- 4) SI minerałów węglanowych jest przekroczone (rys. 3). Rozproszenie punktów na wykresie świadczy o braku zależności między zasoleniem a rozpuszczalnością minerałów węglanowych.
- 5) Wartości wskaźników nasycenia uzyskane za pomocą obliczeń programami PHREEQE i PHRQPITZ nie odbiegają zasadniczo od siebie. Przy określaniu rozpuszczalności halitu uzyskano niemal zgodność co do wycieków będących w stanie nasycenia i bliskim nasycenia halitem. Pewne rozbieżności dotyczyły głównie minerałów węglanowych.
- 6) Spostrzeżenia poczynione podczas poboru wycieków w kopalni oraz obserwacja pobranych prób solanek pozwalają stwierdzić, że obliczenia wykonane za pomocą obu programów są generalnie zgodne z rzeczywistością. We wszystkich wyciekach będących w stanie nasycenia i bliskim nasycenia halitem stwierdzono wytrącanie się tego minerału. Obraz stanu równowagi fazowej złoża soli Wieliczka przedstawiony poprzez określenie rozpuszczalności poszczególnych minerałów dla 42 wycieków, może sprawiać wrażenie bardziej katastroficznego niż w rzeczywistości. Jest on wynikiem wyboru określonych wycieków, przy którym uwzględniono przede wszystkim zewnętrzne dopływy do złoża i nienasycone. Zbiór wycieków o niepełnym zasoleniu stanowi około 25% badanych wycieków, natomiast w grupie 195 rejestrowanych wycieków KS Wieliczka wycieki o niepełnym zasoleniu stanowią około 12%.

Autorka dziękuje zespołowi Działu Geologicznego KS Wieliczka: K. Brudnikowi, J. Steckiej i J. Przybyło, za pomoc udzieloną w trakcie badań.

LITERATURA

- [1] Appelo C.A.J., Postma D.: *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 1994
- [2] Harvie Ch.E., Moller N., Weare J.H.: *The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 48, 1984, 723–751
- [3] Macioszczyk A., Witczak S.: *Współczesne problemy hydrogeochemii*. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 388, 1999, 139–156
- [4] Paces T.: *Chemical characteristic and equilibration in natural water-felsic rock-CO₂ System*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 36, 1972, 217–240
- [5] 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
- [6] 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
- [7] Rosenbauer R.J., Bischoff J.L., Kharaka Y.K.: *Geochemical effects of deep-well injection of the Paradox Valley brine into Paleozoic carbonate rocks*. Colorado, U.S.A., *Applied Geochemistry*, Vol. 7, 1992, 273–286
- [8] Winid B.: *Wycieki solanek związane ze złożami soli kamiennej i znaczenie analizy ich parametrów w obserwacji warunków hydrogeologicznych na przykładzie Kopalni Soli Wieliczka*. Wydział WNiG AGH, 2003 (praca doktorska)
- [9] Winid B., Brudnik K., Przybyło J.: *Ocena sytuacji hydrogeologicznej złoża w rejonie wycieków WVI-32, WVII-16 i WVI-6 na podstawie zmian ich parametrów chemicznych*. *Wiertnictwo Nafta Gaz (półrocznik AGH)*, 2007, 587–593