

KSZTAŁTOWANIE SIĘ CHEMIZMU WÓD GIPSOWEJ JASKINI ZOŁUSZKA (UKRAINA, MOŁDAWIA)

CHEMISTRY FORMATION OF THE WATER IN THE ZOLOUSHKA GYPSUM CAVE (UKRAINE, MOLDOVA)

WIACZESŁAW ANDREJCZUK¹, KRZYSZTOF JÓZWIAK², JACEK RÓZKOWSKI¹

Abstrakt. Przedstawiono środowisko hydrogeologiczne krasu gipsowego w rejonie jaskini Zołuszka (pogranicze Ukrainy i Mołdawii). Celem badań wykonanych w lipcu 2008 r. było określenie chemizmu wód jezior jaskiniowych. Stwierdzono, że kształtuje się on w środowisku hydrogeochemicznym przejściowym. W ramach modelowania geochemicznego określono specjacje składników roztworu wodnego i wielkości wskaźnika nasycenia (SI) roztworu względem wybranych faz mineralnych. Chemizm wód został zrównoważony ze stężeniami O₂ i CO₂ w powietrzu jaskini. Wyniki badań hydrochemicznych i modelowe obrazują hydrogeochemiczną strefowość kompleksu wodonośnego drenowanego przez kamieniołom, warunkowaną budową geologiczną, warunkami krążenia oraz mikroklimatem jaskini. Wyróżniono anomalie przestrzenne związane ze zwiększonym zasilaniem ascenzyjnym z piętrowości kretaceum.

Słowa kluczowe: kras gipsowy, modelowanie hydrogeochemiczne, jaskinia Zołuszka.

Abstract. The paper presents the results of the research of the Badenian gypsum karst hydrogeochemical environment in the area of the Zoloushka cave in Ukraine. The investigations were carried out in June 2008 with the main aim of determining mechanism of cave lake waters chemistry. It has been found that the chemical mechanism of these waters is formed in a transitional hydrogeochemical environment. On the basis of the results of a hydrogeochemical numerical model, some of the features such as the distribution of elements, molar concentrations and main speciation as well as saturation indices (SI) for the chosen mineral phases were calculated. The chemical mechanism of the water was balanced with concentrations of O₂ and CO₂ present in the air of the cave. The results of hydrogeochemical investigations and modeling show a clear hydrochemical zonation within the described hydrogeological complex drained by the quarry. This is related to the geological structure, flow conditions and the cave microclimate. Spatial anomalies connected with the increased upward flow from the Cretaceous aquifer have been distinguished.

Key words: gypsum karst, hydrogeochemical modelling, Zoloushka cave.

OBSZAR I OBIEKT BADAŃ

Jaskinia Zołuszka, o długości korytarzy powyżej 90 km i kubaturze około 0,65 mln m³, należy do największych jaskiń gipsowych świata. Jest ona zlokalizowana w dolinie Prutu, przy granicy Ukrainy, Mołdawii i Rumunii. Rozwinięta jest w warstwie gipsów badeńskich o miąższości 23–26 m

przedkarpackiej formacji ewaporatowej, w strefie granicznej płyty wołyńsko-podolskiej i zapadliska przedkarpackiego. W budowie geologicznej obszaru biorą udział: utwory syluru (wapienie, iłowce i mułowce, podrzędnie dolomity), cenomanu (piaskowce i wapienie o miąższości 13–18 m), mar-

¹ Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41–200 Sosnowiec

² Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, al. Żwirki i Wigury 93, 02–089 Warszawa

gle dolnego badenu (0–4 m), gipsy o zróżnicowanym uziarnieniu, należące wraz z przykrywającą cienką (0,7m) warstwą wapieni ratyńskich do środkowego badenu. W nadkładzie gipsów występują ily z przewarstwieniami piaszczyców i wapieni górnego badenu oraz utwory piaszczysto-żwirowe plejstocenu, o łącznej miąższości 10–60 m.

Jaskinia (system kawern i kanałów krasowych) została odsłonięta sztucznie w trakcie założenia kamieniołomu kriwskiego do eksploatacji gipsów. Przed rozpoczęciem wydobywania gipsów, na przełomie lat 40–50. ubiegłego stulecia, gipsy wraz z jaskinią były całkowicie zawadnione, tworząc wraz z podścielającymi je marglami badenu i wapieniami cenomanu, wspólny kompleks wodonośny. Ze względu na położenie poniżej dna doliny Prutu, będącego regionalnym poziomem drenażu wód podziemnych, ów kompleks wodonośny charakteryzował się spowolnioną cyrkulacją wód podziemnych, warunkami naporowymi, mineralizacją wód 3,0–4,5 g/l, redukcyjnym środowiskiem hydrogeochemicznym, w którym stężenie rozpuszczonego siarkowodoru w wodzie sięgało 100–140 mg/l.

W trakcie stopniowego odsłonięcia gipsów i eksploatacji kamieniołomu, z towarzyszącym mu odpompowywaniem wód na powierzchnię (10–25 tys. m³ na dobę), w latach 60. dwudziestego wieku nastąpiło obniżenie zwierciadła wód podziemnych do spągowej części warstwy gipsów i odwodnienie większej części kubatury jaskini. Umożliwiło to fizyczne wejście do kolektora krasowego i prowadzenie w nim różnorodnych badań i obserwacji.

W trakcie obniżania poziomu zwierciadła wód podziemnych i formowania się leja depresyjnego wewnątrz jaskini powstawały odizolowane zbiorniki, które stopniowo przeobrażały się w szereg jezior jaskiniowych, „zawieszonych” na różnych poziomach hipsometrycznych. Zawieszenie wód

jeziornych spowodowane było głównie obecnością w dnach korytarzy jaskiniowych półprzepuszczalnej warstwy iłów jaskiniowych, uniemożliwiających odpływ wód z „pułapek” morfologicznych na niższe poziomy. Aktualnie miąższość zdrenowanej warstwy wodonośnej w obrębie jaskini sięga 80% miąższości pierwotnej. Zawadniona pozostaje część spągowa warstwy gipsowej o miąższości 4–5 m, nie eksploatowana w kamieniołomie, przy stałym wydatku pompowania wód w rzapiu kamieniołomu. Stąd obecnie w jaskini występują dwa główne rodzaje zbiorników wodnych: niżej położone jeziora i zawadnione galerie, w których poziom zwierciadła wód, nawiązuje do zwierciadła wód podziemnych kompleksu wodonośnego drenowanego przez kamieniołom (niektóre z nich są zasilane ascenzyjnie z niżejleżących zawadnionych utworów węglanowych) oraz wyżej położone „reliktove” zbiorniczki, których funkcjonowanie wynika z obecności materiału ilastego izolującego dno oraz 100% wilgotności powietrza w jaskini, ograniczającej parowanie wód. Funkcjonują także jeziora okresowe – pozostałości po wahaniach jego poziomu, spowodowanych zmianami wielkości pompowania wód kopalnianych oraz jeziora lokalnie zasilane wodami infiltrującymi z nadkładu w miejscach zawalenia się stropu jaskini i występowanie kopuł zawaliskowych.

Jaskinia Zołuszka, gdzie przeprowadzono kompleksowe i szczegółowe badania speleologiczne, geologiczne, geochemiczne i hydrogeologiczne (Andrejczuk, 1984, 1988, 2007), jest bardzo dobrym poligonem badawczym dla poznania prawidłowości kształtowania się składu chemicznego siarczanych wód podziemnych. Pomocnym narzędziem w tym zakresie jest modelowanie hydrogeochemiczne, w którym wiarygodność wyników zależy od stopnia rozpoznania warunków hydrogeologicznych.

ZAKRES BADAŃ I METODYKA

Przedmiotem badań były głównie jeziora jaskiniowe powiązane ze zwierciadłem wód podziemnych zbiornika krasowego. W lipcu 2008 r. dokonano opróbowań wód 13 jezior w jaskini (fig. 1), wód w kamieniołomie (ze studni krasowej w rzapiu kamieniołomu) oraz wód wypływających z utworów nadkładu plejstoceńskiego. Bezpośrednio na

miejscu badano: temperaturę wody, PEW, pH, Eh, zawartość 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.

CHEMIZM WÓD

Badania wykazały, że wody jaskiniowe, badane w lipcu 2008 r., są wodami słabo zmineralizowanymi (TDS 2,6–3,0 g/l; PEW 2,61–3,10 mS/cm), o odczynie zbliżonym do obojętnego, bardzo twarde (1615–1860 mg CaCO₃/l), typu SO₄–Ca i SO₄–HCO₃–Ca. Temperatura wód jaskiniowych jest praktycznie stała (11,1–11,5°C). Stężenia głównych jonów w wodzie mieszczą się w zakresie: SO₄ 1399–1621, HCO₃ 420–551,

Ca 573–675 mg/l. Podwyższona zawartość w wodach podziemnych jonów HCO₃ (17,5–22,0% Σmval anionów) wynika z ascenzyjnego zasilania wód jaskiniowych przez wody z podścielających gipsy margli dolnego badenu i wapieni cenomanu (Andrejczuk, 2007). Wśród makroskładników także Mg i Na występują w znaczących stężeniach w wodach jezior jaskiniowych (odpowiednio: 35–63 mg/l i 58–222 mg/l),

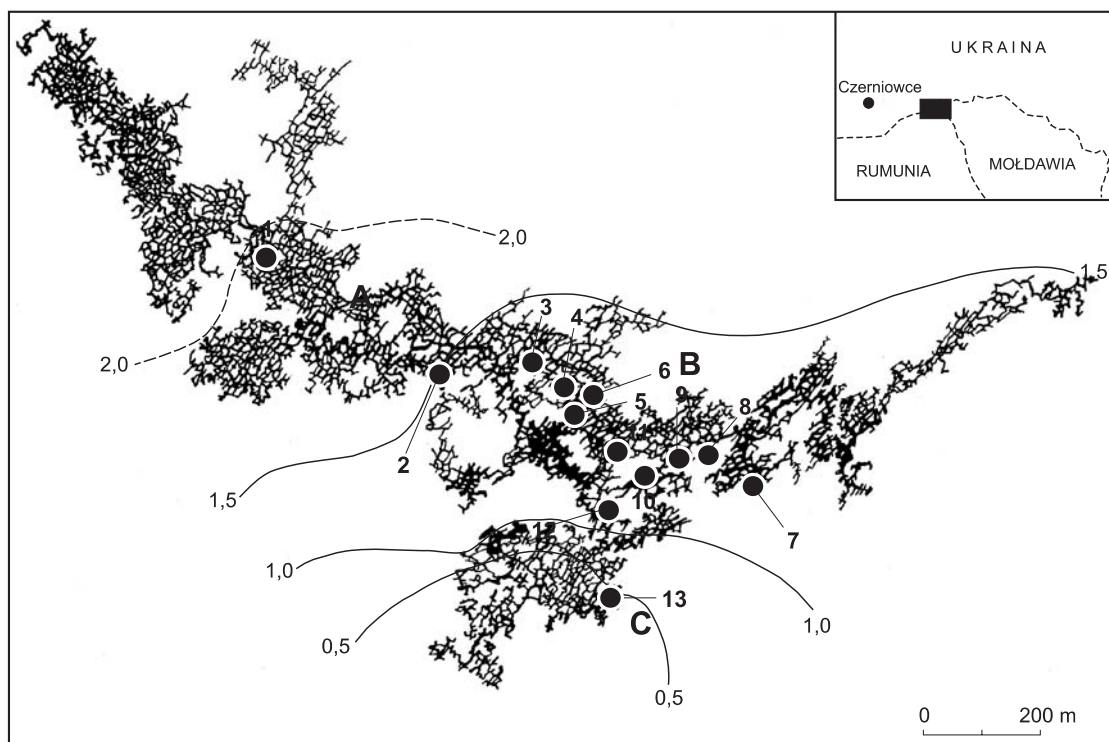


Fig. 1. Lokalizacja punktów opróbowania w jaskini Zołuszka. Izolinie określają stężenia CO₂ (%) w powietrzu jaskini; A, B, C – strefy hydrogeochemiczne

1 – Podwały, 2 – Spelunka, 3 – punkt B1, 4 – syfon, 5 – Studenckie, 6 – Kuluar Wenecki, 7 – Kolorado, 8 – Krokodyla, 9 – Nautilus, 10 – Fragmentów, 11 – Barwne, 12 – Wystawne, 13 – Filipcowo.

Sampling sites location in the Zołushka cave. Isolines define concentrations of CO₂ in the cave air (%);
A, B, C – hydrogeochemical zones

1 – Podwały lake, 2 – Spelunka lake, 3 – B1 site, 4 – Syfon lake, 5 – Studenckie lake, 6 – Kuluar Wenecki lake, 7 – Kolorado lake, 8 – Krokodyla lake, 9 – Nautilus lake, 10 – Fragmentów lake, 11 – Barwne lake, 12 – Wystawne lake, 13 – Filipcowo lake

charakterystycznych dla wód podziemnych III strefy hydrodynamicznej międzyrzecza Dniestr–Prut, o warunkach naporowych i spowolnionym przepływie do doliny Prutu (Andrejczuk, 1988), przy tendencji wzrostu stężeń zgodnie z polem hydrodynamicznym ukształtowanym przez eksploatację kamieniołomu kriwskiego. Zakres stężeń innych makroskładników w wodach jeziorzek wynosi: K 9–18, Cl 10–68, SiO₂ 14–26 mg/l. Wzmoczona ascenzja wód z podłoża obserwowana jest zwłaszcza w rejonie jeziorka Kuluar Wenecki i Krokodyla (pkt. 6, 8, fig. 1). W chemizmie wód przejawia się ona niższą twardością ogólną (1610–1670 mg CaCO₃), przy najwyższych stężeniach w populacji jeziornej – Na (210–222), K (15–18), HCO₃ (466–502) i SiO₂ (20–26) [mg/l]. Dokumentują ją także maksymalne wartości wskaźników hydrochemicznych: r Na/K (do 24), r SO₄+HCO₃/Cl (>143). Anomalnie wysokie stężenia mikroskładników w wodach jeziorzek jaskiniowych wynikają głównie z długiego kontaktu ze wzbogaconym w nie gliniastym podłożem. Dla porównania przedstawiono zakres stężeń mikroskładników w wodach jeziorzek i w wodzie opróbowanej w nadkładzie:

Sr – 10,4–12,6; 1,9 mg/l,
Mn – do 0,52; 0,08 mg/l,

Fe – do 0,83; 0,07 mg/l,
Li – 0,3–0,8; 0,15 mg/l,
Co – do 0,003; 0,0006 mg/l,
Mo – do 0,02; 0,002 mg/l.

Zgodnie z kierunkiem przepływu wód do kamieniołomu obserwuje się spadek wartości wskaźnika Ca/Sr (65–55), co może świadczyć o tendencji do intensywniejszego wytrącania się kalcytu w wodach jeziorzek.

Chemizm wód jaskiniowych kształtuje się obecnie w warunkach środowiska przejściowego, co dokumentują warunki redoks – Eh od +236 do +320 (mV), przy pH 6,62–7,07. Wody opróbowane w rzapiu kamieniołomu – w studni krasowej, o mineralizacji 3,5 g/l, należą do typu SO₄–HCO₃–Ca. Charakteryzują je wysokie wartości: twardości ogólnej (1870 CaCO₃/l), stężeń SO₄ 1637, HCO₃ 688, SiO₂ 23,7 mg/l. Z kolei wody gruntowe opróbowane w obrębie kamieniołomu charakteryzuje niska mineralizacja (TDS 0,63 g/l; PEW 1,39 mS/cm) i odmienny typ HCO₃–Mg–Ca. Pozycję wód jaskini Zołuszka na tle strefowości hydrochemicznej międzyrzecza Prut–Dniestr przedstawiono w artykule Andrejczuka i innych (2009).

MODELOWANIE HYDROGEOCHEMICZNE

Dynamika formowania się składu chemicznego wód Zoluski (rozpuszczania skał gipsowych, ługowania ilów jaskiniowych itd.) jest uzależniona od wielu czynników m.in. warunków pH-Eh, chemizmu infiltrujących wód, wymiany jonowej, rozpuszczania i wytrącania minerałów, zawartości tlenu i dwutlenku węgla i innych. Gipsy cechują się wysoką czystością chemiczną. Udział $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w skale wynosi 96-98%, a głównymi domieszkami są: CaCO_3 0,3-1,0%; SiO_2 0,1-0,8%; Fe_2O_3 0,02-0,09%; MgO 0-0,5%; SO_3 ; Na_2O . W składzie mineralnym dominuje gips, kalcyt niskomagnezowy, brusyt, kwarc (głównie allochtoniczny – zawartość al-

lochtonicznego kwarcu w rezydium gipsów dla położonej w obrębie styku platformy i zapadiska doliny Czarnego Potoku sięga nawet 7%), celestyn, domieszki organiczne, minerały ilaste: montmorillonit, kaolinit. Nie stwierdzono obecności anhydrytu. Występują również tlenki i wodorotlenki Fe, Mn, Al, amorficzne i skrytokrystaliczne formy krzemionki.

W czasie badań terenowych dokonywano również pomiaru zawartości CO_2 i O_2 w powietrzu jaskini. Nie badano zawartości azotu w powietrzu. Z uwagi na system krążenia wód jaskiniowych przyjęto, że wody pobierane ze strefy

Tabela 1

Udział procentowy wybranych form specjacji występujących w wodach

Percentage share of element species in the water

Dominująca specjacja		1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
		A			B			C			Wody z nadkładu			Rzapie		
Ba	BaSO_4	51,2	52,7				51,3	49,0	52,2	52,7		52,4		52,1	52,4	51,4
	Ba^{2+}	47,2	46,1				47,4	49,8	46,8	45,5		46,8		46,8	46,5	47,8
C	HCO_3^-	81,8	81,3	85,9	86,4	86,0	89,2	86,2	88,6	83,5	87,9	83,5	83,2	87,4	88,2	66,7
	CO_2	12,7	13,7	8,3	8,1	8,5	5,0	8,1	5,7	11,1	6,5	11,2	11,5	6,8		
Ca	CaCO_3^+	4,4	4,1	4,3	4,3	4,2	3,8	4,3	4,0	4,2	4,2	3,9	4,0	4,4	1,5	3,8
	CaCO_3						0,6		0,6		0,5			0,5	3,5	20,5
	Ca^{2+}	69,3	68,6	71,6	69,0	69,3	67,1	69,3	68,8	69,8	68,5	70,6	69,4	70,1	90,6	57,9
	CaSO_4	27,4	28,4	25,6	28,2	28,0	28,2	27,9	27,0	28,2	28,0	27,5	28,7	27,5	2,8	28,2
	CaHCO_3^+	3,1	2,8	2,6	2,6	2,4	4,1	2,6	3,7	1,9	3,2	1,8	1,7	2,1	2,0	2,2
Fe(2)	Fe^{2+}	51,1	56,8				56,2	59,4	58,5	47,9		62,4		57,7	57,4	63,2
	FeHCO_3^+	27,3	23,3				24,5	21,1	20,4	29,0		16,5		21,2	21,3	16,3
	FeSO_4	15,1	17,8				16,8	16,1	17,9	15,2		19,1		17,5	17,7	18,5
Fe(3)	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	33,0	56,3				54,1	42,3	43,0	29,9		50,2		41,9	41,5	51,0
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	65,5	43,2				45,4	56,8	56,2	68,3		49,2		57,2	57,6	48,4
K	K^+	97,4	97,3	97,7	97,4	97,4	97,2	97,4	97,4	97,4	97,4	97,4	97,3	97,5	99,8	96,4
Li	Li^+	97,9	97,8				97,9	98,1	97,8	97,7		97,9		97,9	97,9	97,9
Mg	Mg^{2+}	69,8	69,1	72,1	69,6	70,0	67,6	70,0	69,4	70,5	69,1	71,4	70,2	71,0	92,2	57,1
	MgSO_4	26,5	27,4	24,7	27,1	27,0	27,1	26,8	25,9	27,2	26,8	26,3	27,6	26,2	2,7	34,0
	MgHCO_3^+	3,7	3,4	3,1	3,1	2,9	4,9	3,1	4,4	2,2	3,9	2,2	2,1	2,6	2,3	2,0
Mn(2)	Mn^{2+}	45,9	55,6				54,7	56,5	55,8	41,8				54,8	54,4	61,9
	MnHCO_3^+	21,8	20,3				21,3	17,9	17,4	22,6				18,0	18,0	14,2
	MnSO_4	13,4	17,2				16,2	15,1	16,9	22,5				16,4	16,6	17,9
Na	Na^+	97,5	97,4	97,7	97,5	97,5	97,1	97,5	97,4	97,6	97,4	97,6	97,5	97,6	99,7	96,7
S	SO_4^{2-}	67,2	68,7	67,7	68,8	68,8	70,6	68,4	70,0	67,5	69,4	68,7	68,3	68,3	73,8	67,6
	CaSO_4	29,2	28,0	27,6	27,9	27,6	23,9	27,7	25,3	27,9	27,1	25,8	26,8	28,2	12,8	26,3
Sr	Sr^{2+}	70,1	69,7				70,4	72,7	70,4	68,4		70,8		70,4	70,1	71,7
	SrSO_4	26,1	27,4				26,4	24,7	27,0	27,3		27,2		26,9	27,2	26,4

* Numery punktów opróbowania zgodne z fig. 1.

przypowierzchniowej (głębokość 0–20 cm) jezierek jaskiniowych znajdują się blisko stanu równowagi z powietrzem jaskini. W oparciu o takie założenie, wyróżniono trzy strefy hydrochemiczne powiązane z zawartością tlenu i dwutlenku węgla w powietrzu jaskini. Strefa A obejmuje rejon – Ser Holenderski i Anakonda. Zawartość CO₂ w powietrzu sięga tam ponad 2,0%; do modelowania przyjęto zawartość O₂ na poziomie 14,5% (jeziorko nr 1, 2, fig. 1). Strefa B obejmuje rejon – Centralny, Jeziorny i Czerniowieckich Speleologów. Zawartość CO₂ w powietrzu w tej strefie wynosi 1,5%;

do modelowania przyjęto zawartość O₂ na poziomie 17,5% (jeziorko nr 3–12, fig. 1, tab. 1). Strefa C obejmuje Rejon Perspektyw. Zawartość CO₂ w powietrzu wynosi około 1,0%; do modelowania przyjęto zawartość O₂ na poziomie 19,5% (jeziorko nr 13, ryc. 1, tab. 1). Potwierdzeniem słuszności przyjętego założenia równowagi wód z tlenem i dwutlenkiem węgla zawartym w powietrzu jaskini jest fakt, że pH wód po wymuszeniu zrównoważenia wzrosło maksymalnie o 0,1 jednostki.

OBLICZENIA HYDROGEOCHEMICZNE

Obliczeniom poddano wyniki analiz składu chemicznego wód ze zbiorników jaskiniowych o zróżnicowanym zasileniu z podłoża i różnej powierzchni kontaktu gipsów z wyścielającymi je utworami ilastymi oraz wód wypływających z jaskini do kamieniołomu kriwskiego. Obliczenia hydrogeochemiczne wykonano przy pomocy programu PHREEQCI ver. 2.13.0 (Parkhurst, Appelo, 1999) z wykorzystaniem bazy danych *wateq4f.dat*. W toku obliczeń zostały określone specjacje składników roztworu wodnego (tab. 1) oraz wielkości wskaźnika nasycenia (SI) roztworu względem wybranych

faz mineralnych (tab. 2). Wyniki modelowania pokazują główne trendy zmian chemizmu wód w poszczególnych strefach hydrogeochemicznych jaskini. Przepływ wód odbywa się od strefy A do C. Analizy 1–13 reprezentują wody jaskiniowe, 14 – wypływ z nadległych utworów czwartorzędowych, 15 – wody pochodzące z rzepia kamieniołomu. Z uwagi na niemal stagnujący charakter zbiorników w obrębie jaskini, chemizm wód w jej obrębie został zrównoważony ze stężeniami tlenu i dwutlenku węgla pomierzonego w poszczególnych partiach Zołuszki.

Tabela 2

Zakres zmienności wskaźników nasycenia SI głównych faz mineralnych
Changeability of saturation index of main mineral phases

Faza mineralna / SI	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Wody z nadkładu 14	I 5% log k I
Baryt	0,51	0,70				0,45	0,47	0,56	0,66		0,48		0,55	1,59	0,499
Kalcyt	0,76	0,66	0,84	0,87	0,81	1,25	0,87	1,15	0,58	1,06	0,53	0,52	0,87	1,43	0,424
Celestyn	-0,09	0,01				-0,01	-0,06	-0,01	-0,04		-0,06		-0,08	-0,81	0,331
Dolomit	0,48	0,25	0,77	0,68	0,55	1,67	0,74	1,35	0,26	1,10	0,26	0,21	0,74	2,84	0,827
Amorficzny wodorotlenek żelaza (III)	3,07	2,39				2,93	3,15	3,24	3,55		2,99		3,11	2,40	0,245
Fe ₃ (OH) ₈	-4,79	-6,82				-5,17	-4,52	-4,28	-3,35		-5,02		-4,67	-6,81	1,011
Getyt	8,45	7,77				8,33	8,55	8,63	8,94		8,38		8,49	7,78	0,724
Gips	0,01	0,01	-0,06	-0,01	-0,01	-0,04	0,00	-0,06	-0,01	-0,02	-0,04	-0,01	-0,01	-1,74	0,229
Jarosyt	2,16	1,40				2,95	2,74	3,14	3,54		2,82		2,70	0,54	0,492
Manganit	4,86	5,10				4,19	4,77	4,93	5,49		4,30		4,78	3,83	1,267
Kwarc	0,55	0,67	0,71	0,67	0,72	0,72	0,71	0,83	0,59	0,59	0,61	0,65	0,69	0,60	0,199
Rodochryt	-0,58	0,00				-0,86	-0,63	-0,49	0,06		-1,13		-0,66	-1,59	0,520
Sydyryt	-9,73	-10,08				-9,51	-9,62	-9,55	-9,24		-9,80		-9,69	-10,4	0,545
Krzemionka amorficzna	-0,81	-0,69	-0,65	-0,69	-0,64	-0,64	-0,65	-0,53	-0,77	-0,77	-0,75	-0,72	-0,68	-0,75	0,136
Stroncjanit	-0,06	-0,51				-0,44	-0,33	-0,35	0,08		-0,65		-0,38	-1,11	0,464

* Numery punktów opróbowania zgodne z fig. 1

WYNIKI OBLICZEŃ HYDROGEOCHEMICZNYCH

Dominującymi formami występowania rozpuszczonych w wodach podziemnych związków są proste formy jonowe, których udział mieści się w zakresie 67–98%, i generalnie nie wykazuje zróżnicowania w odniesieniu do poszczególnych składników w wodach jaskiniowych. Mniejszy udział prostych form jonowych wykazują Fe^{2+} i Mn^{2+} , a wyjątkiem jest bar, gdzie nieznacznie przeważa forma BaSO_4 (do 53%).

Środowisko skał siarczanowych warunkuje zdecydowaną przewagę w wodach form siarczanowych nad wodorowęglanowymi, w odniesieniu do Ca, Mg, Sr rzędu 25%, a w przypadku Ba rzędu 50%. Obserwuje się nawet w zauważalnych ilościach 2–3% specjacje siarczanowe Na, K, Li. Wśród form siarczanowych obserwuje się niewielką przewagę CaSO_4 nad MgSO_4 (ok. 1%) oraz KSO_4 nad NaSO_4 (ok. 0,4%), udokumentowaną w obszarach krasu gipsowego Ukrainy i Polski (Jóźwiak i in., 2008; Solovey, Jóźwiak, 2008). Jednocześnie udział form siarczanowych CaSO_4 , MgSO_4 , będący efektem rozpuszczania gipsu i zwiększenia stężeń produktów jego rozpuszczania w wodach, jest stały, na poziomie 25–28%.

Z najwyższymi stężeniami CO_2 (ok. 2–3%) w powietrzu jaskini (strefa A) korespondują wysokie stężenia w wodzie HCO_3^- (460–550 mg/l) i twardości ogólnej (do 1860 mg/l). W rozkładzie specjacyjnym obserwuje się najwyższy udział CO_2 (13–14%) oraz najmniejszą zawartość specjacji HCO_3^- (81%). Jest to spowodowane rozpuszczaniem w wodzie największych ilości gazowego CO_2 , który obniżając pH, ogranicza jednocześnie zdolność dysocjacji kwasu węglowego. W miarę oddalania się od wylotu jaskini (od strefy C do A) obserwuje się także wzrost udziału procentowego specjacji form wodorowęglanowych Ca i Mg (o ok. 1%).

W strefach wzmożonej ascencji wód z podłoża (pkt. 6, 8, ryc. 1) obserwuje się najwyższy udział w populacji jonu

HCO_3^- (89%), przy najniższym udziale CO_2 (5–6%), najwyższy udział jonu SO_4^{2-} (70–71%) oraz najniższe udziały Ca^{2+} i Mg^{2+} .

W wodach poziomu czwartorzędowego dominacja prostych form jonowych jest jeszcze wyraźniejsza, przy niskim udziale form siarczanowych. W przypadku Ca^{2+} i Mg^{2+} nawet o 20% wyższa, przy udziale form siarczanowych poniżej 3%. Przeciwne relacje obserwujemy w wodach z kompleksu siarczanowo-węglanowego drenowanych w kamieniołomie – najniższy udział prostych form jonowych (w przypadku Ca^{2+} i Mg^{2+} zaledwie 58%), przy najwyższych udziałach form siarczanowych i bardzo wysokim udziale CaCO_3 (20%).

Chlorki, azotany i azotyny występują wyłącznie jako jony Cl^- , NO_3^- , NO_2^- . Formą występowania krzemionki jest kwas ortokrzemowy, który dysocjując w wodach o charakterze zasadowym daje nieznaczne zawartości w wodzie jonu H_3SiO_4^- .

We wszystkich strefach hydrogeochemicznych jaskini (A–C) wartość wskaźnika SI dla gipsu jest wysoka i wynosi $\text{SI} = -0,06 \pm 0,01$, wskazując na występowanie stanu równowagi (tab. 2). Kalcyt i dolomit wykazują stałą tendencję do wytrącania się z roztworu. Węglany Sr, Fe i Mn są dość zmienne, dominują wśród nich możliwości do rozpuszczania się w wodzie. W obrazie przestrzennym wraz ze zbliżaniem się do wylotu jaskini maleją potencjalne możliwości do rozpuszczania się lub uzyskujemy wartości bardziej zbliżone do stanu przesylenia dla faz węglanowych. Krzemionka amorficzna wykazuje tendencję do rozpuszczania w wodzie. W strefach ascenzyjnego zasilania obserwuje się nieco odmienny rozkład wartości SI (m.in. najwyższe wartości dla kalcytu i dolomitu).

PODSUMOWANIE

Jaskinia Zołuszka, zlokalizowana w dolinie Prutu, rozwinęta w warstwie gipsów badeńskich przedkarpackiej formacji ewaporatowej, była zawodniona, tworząc wraz z podścielającymi je marglami badenu i wapieniami cenomanu, wspólny kompleks wodonośny. Kompleks ten charakteryzował się spowolnioną cyrkulacją wód podziemnych, warunkami naporowymi, mineralizacją wód 3,0–4,5 g/l, redukcyjnym środowiskiem hydrogeochemicznym, z obecnością rozpuszczonego siarkowodoru w wodzie. W trakcie eksploatacji gipsów w kamieniołomie kriwskim w latach 60. dwudziestego wieku nastąpiło obniżenie zwierciadła wód podziemnych do spągowej części warstwy gipsów i odwodnienie większej części kubatury jaskini. Obiektem badań autorów były odizolowane jeziora jaskiniowe powiązane ze zwierciadłem wód podziemnych zbiornika krasowego.

Chemizm wód jaskiniowych kształtuje się obecnie w warunkach środowiska przejściowego. Wody jaskiniowe charakteryzuje niższa mineralizacja (TDS 2,6–3,0 g/l), odczyn obojętny, wysoka twardość, typ $\text{SO}_4\text{--Ca}$ i $\text{SO}_4\text{--HCO}_3\text{--Ca}$. Podwyższona zawartość w wodach podziemnych jonów HCO_3^- wynika z ascenzyjnego zasilania wód jaskiniowych przez wody z węglanowego podłoża, lokalnie intensywniejszego. Obecność gliniastego podłoża powoduje wzbogacenie wód jezior jaskiniowych w mikroskładniki.

Wyniki modelowania hydrogeochemicznego specjacyjnego, z uwzględnieniem stanu równowagi wód jezior jaskiniowych z powietrzem jaskini, dokumentują najwyższy udział w wodach jaskiniowych prostych form jonowych (z wyjątkiem baru), stałą i wysoką obecność form siarczanowych – zwłaszcza CaSO_4 , MgSO_4 (będącą efektem rozpusz-

czania gipsu i zwiększenia stężeń produktów jego rozpuszczenia w wodach), obecność lokalnych stref wzmoczonej ascencji wód z podłoża. W wodach jaskiniowych wartość wskaźnika SI dla gipsu wskazuje na występowanie stanu równowagi, kalcyt i dolomit wykazują stałą tendencję do wytrącania się z roztworu, w przeciwieństwie do węglanów Sr, Fe, Mn i krzemionki amorficznej.

Wyniki badań hydrochemicznych i modelowe obrazują stratyfikację pionową i rejonizację poziomą chemizmu wód podziemnych, warunkowaną budową geologiczną, warunkami krążenia oraz mikroklimatem jaskini (podwyższona obecność CO₂ w powietrzu, od 0,5% do powyżej 2%). Wody poziomu czwartorzędowego są akratopegami typu HCO₃-Mg-Ca, z bezwzględną dominacją prostych form jo-

nowych, przy niskim udziale form siarczanowych. Wody z podłoża, opróbowane w rzepiu kamieniołomu, charakteryzuje mineralizacja 3,5 g/l, typ SO₄-HCO₃-Ca, maksymalne stężenia głównych składników, najniższy udział prostych form jonowych, najwyższy – form siarczanowych, wysoki udział CaCO₃. Z najwyższymi stężeniami CO₂ w powietrzu jaskini koresponduje najniższy udział specjacji HCO₃ (ok. 81%) przy relatywnie najwyższych stężeniach HCO₃ w wodzie (760–940 mg/l), twardości ogólnej, a w rozkładzie specjacyjnym najwyższy udział CO₂. Ze wzrostem stężenia CO₂ w powietrzu wzrasta udział procentowy specjacji form wodorowęglanowych Ca i Mg i generalnie zdolność do rozpuszczania dla faz węglanowych.

LITERATURA

- ANDREJCZUK V., 1984 – Charakterystyka rozwoju krasu południowo-wschodniej części strefy kontaktu platformy rosyjskiej i zapadliska przedkarpackiego (ros.). Praca doktorska. Arch. Uniwersytetu w Permie. Perm.
- ANDREJCZUK V., 1988 – Czynniki tektoniczne i charakterystyka krasu siarczanowego Bukowiny (ros.). AN ZSRR Oddz. Ural-ski. *Naucznyje Doklady*. Sverdlovsk, 1–66.
- ANDREJCZUK V., 2007 – Jaskinia Zołuszka. Wyd. Uniw. Śląski, Wydz. Nauk o Ziemi, Ukraiński Inst. Speleologii i Krasologii Państw. Akademia Nauk Ukrainy, Min. Oświaty i Nauki Ukrainy. Sosnowiec–Simferopol.
- ANDREJCZUK V., RÓŹKOWSKI J., JÓŹWIAK K., 2009 – Chemizm wód podziemnych obszaru krasu gipsowego międzyrzecza Prut–Dniestr (Ukraina, Mołdowa). *W: Materiały XII konferencji „HYDROGEOCHEMIA '09”*. SAH, Uniw. Komenskigo w Bratysławie. 18–19.06.2009, Bratysława (w druku)
- JÓŹWIAK K., RÓŹKOWSKI J., ANDREJCZUK V., 2008 – Uwarunkowania geogeniczne rozpuszczania skał gipsowych w zlewni potoku Skorocickiego (Niecka Nidy) w świetle modelowania hydrogeochemicznego. *W: Materiały 42 Sympozjum Speleologicznego*. Tarnowskie Góry 24–26.10.2008 r. Wyd. Sekcja Speleologiczna Polskiego Towarzystwa Przyrodników im. M. Kopernika, Instytut Ochrony Przyrody PAN. Kraków, 67–68.
- PARKHURST D. L., APPELO C. A. J., 1999 – User's Guide to Phreeqc (Version2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Department of the Interior.
- SOLOVEY T. B., JÓŹWIAK K., 2008 – Application of geochemical modeling for analysis of changes in groundwater chemistry in karst area (case study from gypsum karst in the Czarny Potok Valley, SW Ukraine). *W: Methods of landscape research*, J. Pilt, V. Andrejczuk (ed.). Prace Komisji Krajobrazu Kulturowego PTG nr 8. Wyd. Komisja Krajobrazu Kulturowego PTG. Sosnowiec, 231–243.

SUMMARY

The results of the hydrochemical research carried out in the Zołushka gypsum cave are described in this paper. The investigated area is located in the Prut valley within the Carpathian Foredeep in Western Ukraine. In this area the Badenian evaporative formation with an underlying strata of Cenomanian limestones and sandstones form a hydraulically connected hydrogeological complex. The water mineralization of the complex drained by the Prut valley is about 3.0–4.5 g/l.

Because of mining exploitation by the Krivsky quarry in the 1960s partial dewatering of the gypsum formation took place. Due to the groundwater table decrease most of the cave volume has been dewatered. At the bottom of the cave some small karstic lakes still occur. They are hydraulically connected with the Badenian–Cenomanian hydrogeological complex, which is

drained by the quarry. Some of them are also recharged by descending groundwater from the Quaternary aquifer.

Chemical mechanism of the cave water is formed in the hydrogeochemical environment of the local flow system. The cave water is characterized by mineralization (TDS) of about 2.6–3.0 g/l.; the reaction of water is neutral and hardness is high. The waters are of the hydrochemical types such as SO₄-Ca and SO₄-HCO₃-Ca. The increased content of HCO₃ ions, locally intensive, results from the upward recharge of the cave water by waters occurring in carbonate basement. The presence of clay in the geological profile of the Badenian strata results in enrichment of cave waters with micro-components: Sr, Mn, Fe, Li, Co, Mo.

Hydrogeochemical modelling allow for the assumption that waters sampled from cave lakes are close to equilibrium

with cave air. As a result of spatial modelling it was found that simple ion forms have the highest share in cave waters, with the exception of barium. The presence of sulfate forms at a level up to 28% is common. Local zones of increased upward flow of waters from the basement was found. In cave waters the value of the SI index for gypsum shows an equilibrium state; the amount of calcite and dolomite has a stable tendency to precipitate from solution in opposition to the carbonate of strontium, iron, manganese and amorphous silica.

The results of hydrogeochemical investigations and modelling show a clear hydrochemical zonation within the described hydrogeological complex drained by the quarry. This

is related to the geological structure, flow conditions and cave microclimate. Waters of the Quaternary aquifer are acratopogae of the $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ type. Waters samples from the quarry sump are characterized by mineralization of 3.5 g/l and $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$ hydrochemical type. The maximal concentration of the main components, the highest share of sulfate forms and a high concentration of CaCO_3 can be observed in these waters. The high amount of CO_2 in cave air (2%) is connected with the high concentration of HCO_3 occurring in the water, a high total hardness and the highest share of CO_2 form in the spatial distribution. The dissolution ability of carbonate phases is increased with a rise of CO_2 in cave air.