

Modelowanie geochemiczne narzędziem poznania geochemii systemów wód podziemnych. Przykłady zastosowań, aktualny stan w Polsce

Dariusz Dobrzyński*



Geochemical modelling — a tool for understanding geochemistry of groundwater systems. Case studies, and present-day state in Poland. Prz. Geol. 54: 976–981.

S u m m a r y. Potential of geochemical modelling for groundwater systems, with the most important up-to-date literature was concisely described. Case studies considering different methods of geochemical modelling used for understanding of groundwater systems geochemistry are presented. Most of case studies concern modelling of groundwater in short turn-over time zone in the Sudetes Mts. (SW Poland). Present-day geochemical modelling state-of-art in Poland was discussed and evaluated.

Key words: geochemical modelling, water chemistry, groundwater

Geochemia jest bardzo intensywnie rozwijającą się dyscypliną naukową, szeroko wykorzystywaną do rozwiązywania problemów przyrodniczych, w tym wielu zagadnień z zakresu ochrony środowiska. W dziedzinie hydrogeologii to właśnie problematyka hydrogeochemiczna ostatnio rozwija się najintensywniej. W ciągu kilkudziesięciu lat powstawało wiele koncepcji zmierzających ku coraz pełniejszemu zrozumieniu procesów i reakcji odpowiedzialnych za kształtowanie składu chemicznego wód podziemnych. Postęp rozpoznania chemizmu systemów wodonośnych prowadził do wypracowania inspirujących koncepcji, jak np.: metamorfizmu wód naturalnych (Chebotarev, 1955), facji hydrochemicznych (m.in. White i in., 1963; Back, 1966) i barier geochemicznych (Perelman, 1961, 1986). W latach 60. XX wieku nabrały rozmachu badania równowagi termodynamicznej roztworów wodnych. Metodyka wykorzystania analizy równowagi jonowej do interpretacji genezy składu chemicznego wód została przedstawiona w fundamentalnej książce Garrelsa i Christa (1965). Teoria równowagi jonowej pozwoliła stworzyć pierwsze (jonowo-asocjacyjne) modele roztworów wodnych (Garrels & Thompson, 1962), modele bilansu masy (Helgeson i in., 1970) i modele dróg reakcji (Helgeson, 1968; Helgeson i in., 1969). Zostały one wykorzystane w pierwszych programach do modelowania specyficznego wód, m.in. PATHI (Helgeson, 1968; Helgeson i in., 1970) oraz WATEQ (Truesdell & Jones, 1974). Prace te dały początek rozwojowi modelowania geochemicznego wód. Obecnie modelowanie geochemiczne jest narzędziem coraz częściej stosowanym w badaniach systemów przyrodniczych.

Rozwój modelowania geochemicznego wód podziemnych. Procesy i reakcje uwzględniane w modelach geochemicznych

Modelowanie geochemiczne wód podziemnych jest to metoda badania zmian chemizmu wód podziemnych za pomocą uproszczonych modeli odzwierciedlających i opisujących wybrane cechy fizyczno-chemiczne rzeczywistego systemu wodonośnego. W polskiej literaturze modelowanie geochemiczne bywa nieraz określane mianem modelowania hydrogeochemicznego. Model geochemiczny jest abs-

trakcyjnym obiektem opisanym przez zespół wyrażen matematycznych (zawierających różnorodne dane, m.in. chemiczne, termodynamiczne, mineralogiczne, kinetyczne), skonstruowanym w celu odtworzenia naturalnych procesów zachodzących w rzeczywistym systemie. Wyniki obliczeń modelowych mogą być potwierdzone obserwacjami lub zweryfikowane eksperymentalnie. Zadaniem modelu geochemicznego jest wykorzystywanie danych obserwacyjnych (jako danych wejściowych) i tworzenie na ich podstawie zespołu danych wyjściowych. Dane wyjściowe mają odpowiadać obserwacjom, czyli odtwarzać (naśladować) stan rzeczywisty. Sprawdzeniem poprawności modelu jest zgodność prognoz ze stanem faktycznym. Modelowanie geochemiczne wód podziemnych jest wykorzystywane zarówno w celu wyjaśnienia przyczyn aktualnego stanu chemicznego wód, jak i do tworzenia prognoz przeobrażeń zachodzących pod wpływem zmiany czynników uwzględnianych w modelu.

Modelowanie geochemiczne przeprowadza się głównie z zastosowaniem programów komputerowych. Należy zaznaczyć, że program komputerowy służący do modelowania nie jest identyczny z modelem geochemicznym. Program komputerowy jest połączeniem technik numerycznych, uporządkowanych danych własnych oraz języka zapewniającego akceptację danych wejściowych i tworzenie danych wyjściowych. Model to zbiór pojęć w formie równań matematycznych, który oddaje nasze rozumienie rozpatrywanego, rzeczywistego systemu (Dobrzyński, 2006d).

Możliwości modelowania geochemicznego wód rozwijały się wraz z poznawaniem procesów geochemicznych. Na początkowym etapie rozwoju modelowania wiele uwagi poświęcano reakcjom redoks (m.in. Parkhurst i in., 1980, 1982; Plummer i in., 1983). W programach geochemicznych zaczęto stopniowo uwzględniać także procesy sorpcyjne — wymianę jonową i kompleksowanie powierzchniowe (m.in. Parkhurst i in., 1980; Parkhurst, 1995), czy też bilansowanie efektów frakcjonowania izotopowego (m.in. Plummer i in., 1991; Parkhurst & Appelo, 1999).

W modelowaniu geochemicznym wód wykorzystuje się przede wszystkim reguły termodynamiki chemicznej i zajmuje oceną stanów równowagowych. W wielu środowiskach geochemicznych (np. w strefie wietrzenia) nie występuje stan pełnej równowagi chemicznej między wodą a ośrodkiem skalnym. W takich warunkach o składzie wód decyduje kinetyka reakcji chemicznych, w coraz szerszym stopniu uwzględniana również w modelach geochemicz-

*Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; dardob@uw.edu.pl

nych. Początkowo rozwój modelowania geochemicznego wód polegał głównie na włączaniu kolejnych składników, reakcji i procesów oraz rozbudowie baz danych termodynamicznych. Stopniowo uwzględniane były również procesy fizyczne. Kolejne programy w coraz większym stopniu łączą modelowanie reakcji chemicznych z modelowaniem transportu masy i modelowaniem przepływu wód podziemnych (m.in. Parkhurst, 1995; Parkhurst & Appelo, 1999; Parkhurst i in., 2002).

Ważnym i powszechnie zachodzącym procesem kształtującym chemizm wód podziemnych jest mieszanie się wód różniących się składem chemicznym (Macioszczyk & Dobrzyński, 2002; Dobrzyński, 2006e). Wpływ tego procesu bywa często pomijany w rozważaniach nad genezą wód i traktowany łącznie jako efekt oddziaływania innych procesów. Niektóre programy do modelowania geochemicznego dają możliwość symulacji efektów mieszania się wód. Zmiana modelu specjacyjnego w nowo powstałym roztworze sprawia, że mieszanie się wód może powodować zmiany stężeń zachodzące w innych proporcjach niż wynikałoby to z udziału mieszających się roztworów. W konsekwencji procesy mieszania przebiegają często według zależności krzywoliniowych.

Ponadto, programy do modelowania geochemicznego umożliwiają symulowanie efektów innych ważnych reakcji i procesów: parowania, reakcji nieodwracalnych (np. rozpuszczania substratów reagujących nieodwracalnie: substancji organicznej, pirytu, minerałów krzemianowych itp.), rozpuszczania gazów, zmian temperatury wody..

W zależności od przyjmowanego kryterium są stosowane różne podziały modeli geochemicznych. Najczęściej wyróżnia się: modele specjacyjne (*speciation models*), określane także jako specjacyjno-rozpuszczalnościowe (*speciation-solubility models*), modele bilansu masy (*mass balance models*), nazywane także modelami odwrotnymi (*inverse models*), modele wprost (*forward models*), do których należą m.in. modele dróg reakcji (*reaction path models*), i modele reaktywnego transportu masy (*reactive mass transport models*).

Wprowadzenie w zagadnienia opisu różnych rodzajów modeli geochemicznych, metodykę i przykładowe zastosowania podają Macioszczyk i Dobrzyński (2002) oraz Dobrzyński (2006d). Problematykę modelowania geochemicznego, historycznego rozwoju modeli, zastosowań i stanu modelowania szczegółowo przedstawiają: Plummer i in. (1983), Plummer (1985, 1992), Melchior i Bassett (1990), Parkhurst i Plummer (1993), Bethke (1996), Glynn i Brown (1996), Parkhurst (1997), Deutsch (1997), Zhu i Anderson (2002), Nordstrom (2004) oraz Glynn i Plummer (2005). Wiele przykładów wykorzystania modelowania geochemicznego omawiają Appelo i Postma (2005). Przegląd i porównanie możliwości niektórych programów do modelowania geochemicznego wód przedstawili m.in.: Nordstrom i in. (1979), Mangold i Tsang (1991), Macioszczyk i Witczak (1999) oraz Zhu i Anderson (2002).

Modelowanie geochemiczne wód podziemnych łączy doświadczenia różnych metod badawczych. Wymaga ono badań interdyscyplinarnych i zgromadzenia spójnych, uzupełniających się, wysokiej jakości danych wejściowych. Dane te muszą dotyczyć nie tylko właściwości fizyczno-chemicznych wód, ale także mineralogii i geochemii ośrodka skalnego, warunków hydrogeologicznych, termodynamiki i kinetyki reakcji.

Przykłady zastosowania modelowania geochemicznego wód

Modelowanie geochemiczne wód stoi na pograniczu różnych dyscyplin naukowych. Daje to możliwość wykorzystywania jego wyników tak w badaniach *stricto* hydrogeologicznych i hydrogeochemicznych, jak i w badaniach geochemicznych lub mineralogicznych.

W Polsce możliwości badawcze tworzonych na początku lat 70. XX wieku programów do modelowania geochemicznego wód zostały szybko wykorzystane. Rezultaty pierwszych badań z zastosowaniem metod modelowania specjacyjno-rozpuszczalnościowego opublikowano w pracach Leśniaka (1979), Ratajczaka i Witczaka (1983) oraz Dobrzyńskiego (1986). Dotyczyły one interpretacji chemizmu wód podziemnych na podstawie wyników obliczeń modelu specjacyjnego i wskaźników nasycenia wód względem faz mineralnych.

Skład chemiczny wód podziemnych jest wypadkową działania wielu procesów, w tym rozpuszczania faz mineralnych. W środowiskach hydrogeochemicznych w strefie aktywnej wymiany wód bardzo rzadko dochodzi do osiągnięcia pełnej równowagi między wodą a ośrodkiem skalnym. Jednak nawet w takich warunkach jest możliwe osiągnięcie równowagi między wodą a niektórymi fazami stałymi, czyli tzw. częściowej równowagi geochemicznej. Fazy stałe występujące w stanie równowagi częściowej mogą wpływać na stężenia niektórych składników w roztworze, a trwałe występowanie równowagi częściowej sprzyja obecności (lub tworzeniu się) danej fazy mineralnej w systemie geochemicznym. Mogą z tego wynikać interesujące przesłanki do badań mineralogicznych, np. procesów zachodzących podczas diagenety czy wietrzenia. Tym ostatnim poświęcone były liczne badania autora przeprowadzone w Sudetach. Przedstawione przykłady zastosowań różnych metod modelowania geochemicznego odnoszą się przede wszystkim do wyników badań własnych.

Modelowanie specjacyjno-rozpuszczalnościowe. W strefie wietrzenia złoża pirytośnych łupków serycytowochlorytowych w Wieściszowicach (Rudawy Janowickie, Sudety) stwierdzono występowanie wielu wtórnych minerałów siarczanowych (Parafiniuk, 1991). Skład chemiczny wód występujących w tej strefie jest kształtowany głównie przez zakwaszenie środowiska w wyniku rozpuszczania produktów utleniania pirytu oraz rozkładu hydrolytycznego minerałów krzemianowych (Parafiniuk & Dobrzyński, 1995). Modelowanie specjacyjne i analiza równowagi jonowej w wodzie wskazują na istnienie częściowej równowagi geochemicznej między kwaśnymi roztworami a wtórnym minerałem siarczanowym — jurbanitem, $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Dobrzyński, 1995). Jurbanitu nie znaleziono w strefie wietrzenia złoża w Wieściszowicach, jednak warunki hydrochemiczne sprzyjają tworzeniu się tego minerału. Wyniki modelowania geochemicznego wód wymagałyby potwierdzenia badaniami mineralogicznymi.

W warunkach termodynamicznych panujących w środowisku przypowierzchniowym pierwotne minerały krzemianowe są nietrwałe. Minerale te ulegają powolnemu rozkładowi hydrolytycznemu i przekształcają się (zwykle wskutek rozpuszczania inkongruentnego) we wtórne minerały trwałe, głównie minerały ilaste. W wodzie strefy wietrzenia tworzą się liczne jony kompleksowe i koloidy, w tym glinokrzemianowych, które mogą być prekursorami

minerałów ilastych albo pośredniczą w ich powstawaniu. W strefie wietrzenia wtórnych faz glinokrzemianowych występują m.in. allofany i imogolit (Wada, 1989). W ich powstawaniu zapewne istotną rolę odgrywają dwa typy koloidów glinokrzemianowych (*hydroxyaluminosilicates* — HAS_A i HAS_B). Koloidy te wpływają na stężenie glinu i krzemu w wodach (m.in. Exley i in., 1997, 2002; Doucet i in., 2001; Schneider i in., 2004). Przeprowadzono szczegółową analizę licznego zbioru danych hydrochemicznych (574 analizy chemiczne) dotyczących wód podziemnych i powierzchniowych pochodzących z różnych środowisk litologicznych z terenu Sudetów. Wyniki modelowania specyficznego oraz analiza rozpuszczalności faz wtórnych pokazały, że w niektórych wodach sudeckich ($\text{pH} \geq 6,7$ i $\lg[\text{Al}^{3+}] \leq -10$) panują warunki sprzyjające występowaniu koloidu typu HAS_B (Dobrzyński, 2006c). Jest to pierwsze potwierdzenie w wodach podziemnych warunków geochemicznych sprzyjających obecności koloidów HAS_B. Może to mieć bardzo duże znaczenie środowiskowe, gdyż koloidy HAS przeciwdziałają wzrostowi stężeń glinu w wodach naturalnych. Chemizm wód podziemnych z Sudetów wskazuje również na warunki częściowej równowagi geochemicznej z innymi fazami, z amorficznymi lub słabo uporządkowanymi fazami glinokrzemianowymi o składzie odpowiadającym allofanom (Dobrzyński, 1997, 2005b, 2006f, 2006g).

Modelowanie geochemiczne pozwala na prowadzenie symulacji wód o różnej temperaturze, składzie chemicznym i mineralizacji. Modelowanie rozpuszczalności w sudeckich termalnych wodach leczniczych (Leśniak & Nowak, 1993) umożliwiło określenie przypuszczalnej temperatury panującej w złożach. Obliczenia tego typu wymagają znajomości stężeń pierwiastków, także śladowych.

Modelowanie bilansu masy w wodach podziemnych.

Modelowanie odwrotne bilansu masy dostarcza odpowiedzi na pytanie, jakie procesy doprowadziły do powstania obserwowanego składu wody podziemnej. Można je prowadzić w systemach hydrogeochemicznych rozpatrywanych w różnej skali (od metrów do setek kilometrów) i w różnych geochemicznych warunkach brzegowych (w strefie aeracji lub w odkrytych i naporowych zbiornikach wód podziemnych).

We wschodniej części ziemi kłodzkiej (Sudety Wschodnie) prowadzono badania hydrogeochemiczne w obszarze zasilania ujęć drenażowych eksploatujących wody ze strefy wietrzenia skał metamorfiku łądecko-śnieżnickiego. Obejmowały one chemizm wód w strefie aeracji i saturacji oraz chemiczną i mineralogiczną charakterystykę gleb i zwietrzelin. Modelowanie odwrotne bilansu masy (Dobrzyński, 1999) pozwoliło jakościowo i ilościowo scharakteryzować reakcje (rozpuszczania/wytrącania faz stałych i gazowych oraz wymiany jonowej) zachodzące w strefie aeracji oraz różnice między warunkami hydrogeochemicznymi w różnych typach skał metamorficznych (gnejsach, granitognejsach, łupkach łyszczykowych).

W celu wyjaśnienia składu wód podziemnych eksploatowanych z górnokredowo-triasowo-permskiego kompleksu wodonośnego niecki krzeszowskiej przeprowadzono modelowanie odwrotne bilansu masy (Stępień, 2004). Jako główne czynniki kształtujące skład wód wskazano: depozycję atmosferyczną i procesy biogeochemiczne zachodzące w glebie i strefie aeracji, procesy roz-

puszczania/wytrącania minerałów (rozpuszczanie minerałów węglanowych, inkongruentne rozpuszczanie krzemianów i glinokrzemianów) w strefie zasilania, reakcje redoks i wymianę kationową. Połączenie metod modelowania geochemicznego i statystycznej analizy czynnikowej pozwoliło na określenie przypuszczalnego ilościowego udziału poszczególnych procesów (Stępień, 2004, 2006).

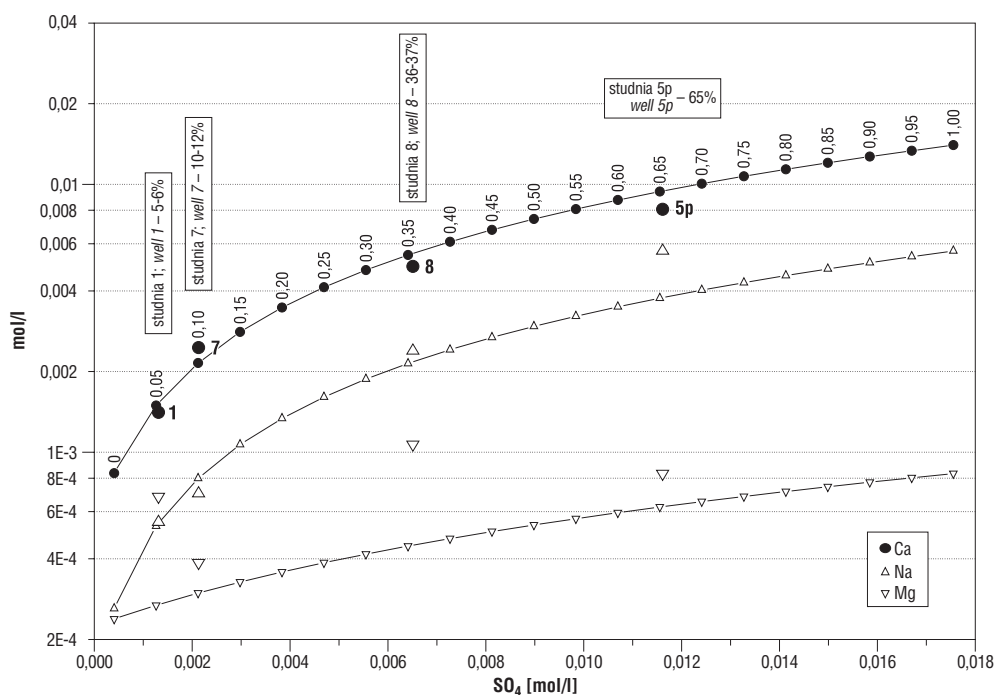
Metodę odwrotnego modelowania bilansu masy zastosowano również do określenia genezy siarczanowych wód mineralnych w lądowych dolnopermskich skałach osadowych w rejonie Sokołowska i Unisławia Śląskiego (na południe od Wałbrzycha, depresja śródsudecka). Siarczanowe wody mineralne typu SO₄-Ca-Na, o mineralizacji około 1,7 g/l, mają podwyższone stężenia m.in. magnezu, strontu, arsenu i boru. Wody te nie są eksploatowane, ponieważ nie spełniają standardów wody pitnej. Modelowanie geochemiczne, wykorzystujące wyniki szczegółowych badań chemicznych i izotopowych wód oraz minerałów, wskazuje, że chemizm wód mineralnych ukształtował głównie proces rozpuszczania gipsu. Proces ten intensyfikuje inkongruentne rozpuszczanie dolomitu (zawierającego Fe, Mn, Zn) z wytrącaniem wtórnego kalcytu (dedolomityzacja), czemu towarzyszy wymiana kationowa między wapniem w wodzie a sodem w kompleksie sorpcyjnym minerałów ilastych (Dobrzyński, 2005a, 2006a, 2006b).

Modelowanie mieszania wód. W rejonie Unisławia Śląskiego do picia są eksploatowane wody podziemne ze skał osadowych karbonu i permu, występujące w sąsiedztwie siarczanowych wód mineralnych. Niestety, mają przestrzennie i czasowo zróżnicowaną jakość, w efekcie czego lokalnie lub okresowo nie spełniają one standardów.

Analizy chemiczne i izotopowe ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$, $\delta^{13}\text{C-DIC}$, δD , $\delta^{18}\text{O}$, T, ^{14}C) wskazują, że chemizm eksploatowanej wody jest wynikiem mieszania się: 1) współczesnych, zawierających tryt, zwykłych wód podziemnych i 2) starszych, beztrytowych, siarczanowych wód mineralnych. Skład chemiczny wody uzyskany w wyniku modelowania mieszania (Dobrzyński, 2006b) jest bardzo bliski składowi rzeczywistemu, dzięki czemu określono procentowy udział dopływu obydwu składowych w wodzie eksploatowanej z poszczególnych studzien (ryc. 1). Przeprowadzone badania wykazały, że wyniki modelowania mieszania mogą być wykorzystane do zarządzania zasobami ujęcia.

Modelowanie dróg reakcji. Modelowanie geochemiczne umożliwia symulowanie efektów zakładanych procesów geochemicznych. Jednym z wariantów modelowania jest modelowanie dróg reakcji. Pozwala ono na ilościowe wyrażenie stopniowych przekształceń składu wody pod wpływem reakcji z substratami reagującymi nieodwracalnie, np. z pierwotnymi minerałami krzemianowymi.

W Cieplicach Zdroju poza chłodnymi wodami podziemnymi znane są od dawna wystąpienia leczniczych wód termalnych, o temperaturze dochodzącej do 92°C. Skład chemiczny wód termalnych został ukształtowany na skutek ich przepływu, w wyniku reakcji z minerałami skałotwórczymi granitu karkonoskiego. W modelowaniu dróg reakcji wód w granicie karkonoskim wykorzystano dane o średnim składzie chemicznym opadów w rejonie Karkonoszy oraz rzeczywistym składzie chemicznym minerałów skałotwórczych (Słaby i in., 2003; Galbarczyk-Gąsiorowska, 2004). W modelowaniu uwzględniono reakcje równo-



Ryc. 1. Porównanie rzeczywistego składu chemicznego eksploatowanych wód podziemnych (w studniach 1, 7, 8 i 5p) z wynikami modelu mieszania. Procenty wskazują udział siarczanowych wód mineralnych w dopływie do poszczególnych studzien

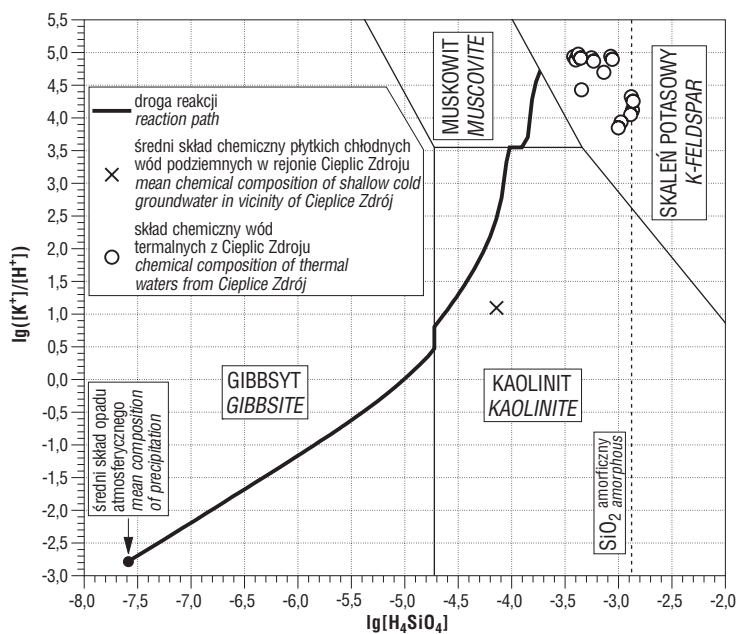
Fig. 1. Comparison of the actual chemistry of exploited groundwater (in wells 1, 7, 8 and 5p) with results of mixing modelling. Percentage indicates the share of sulphate mineral waters in the inflow to each well

Ryc. 2. Skład chemiczny chłodnych i termalnych wód podziemnych z obszaru granitu karkonoskiego w diagramie pól trwałości minerałów w systemie $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$, na tle drogi reakcji dla wód o temperaturze $6^\circ C$

Fig. 2. Chemical composition of cold and thermal groundwater from the area of Karkonosze granite in the field stability diagram in $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ system, with reaction path for water at $6^\circ C$

czesnego, inkongruentnego rozpuszczania najważniejszych minerałów skałotwórczych (skaleni alkalicznych, plagioklazów i biotytów). Symulacje dróg reakcji przeprowadzono w dwóch wariantach: 1) w stałej temperaturze wody $6^\circ C$ — bliskiej średniej rocznej temperaturze powietrza, i 2) w warunkach stopniowego wzrostu temperatury od $6^\circ C$ do $100^\circ C$.

Wstępne wyniki modelowania dróg reakcji (Słaby i in., 2003) dobrze oddają najważniejsze cechy rzeczywistych wód podziemnych. Średni skład chemiczny chłodnych wód podziemnych z tego rejonu jest bliski teoretycznemu, utrzymanemu na drodze reakcji w temperaturze $6^\circ C$ (ryc. 2). W tym wariantcie wody termalne Cieplice Zdroju leżą w polu trwałości skaleni alkalicznego (ryc. 2). Wynika to z faktu, że diagram pól trwałości został skonstruowany dla temperatury $6^\circ C$. Modelowanie drogi reakcji przy równoczesnym wzroście temperatury (wariant 2) dało lepszą zgodność ze składem wód termalnych (ryc. 3). Końcowy skład wody przy wzroście temperatury (od $6^\circ C$ do $100^\circ C$) jest dużo bliższy składowi rzeczywistych wód termalnych.



Ryc. 3. Skład chemiczny wód termalnych z Cieplice Zdroju w porównaniu z drogą reakcji przy wzroście temperatury

Fig. 3. Chemical composition of thermal water from Cieplice Zdroju compared with the reaction path at temperature increasing

Aktualny stan modelowania geochemicznego wód podziemnych w Polsce

W polskiej praktyce hydrogeologicznej wdrażanie metod modelowania geochemicznego wód podziemnych jest bardzo ograniczone i przebiega ze znacznym opóźnieniem w stosunku do rozwoju tej dziedziny w wielu państwach zachodnich. Obecnie metody modelowania geochemicznego są wykorzystywane tylko w opracowaniach *stricto* naukowych, np. w pracach doktorskich oraz rzadko w pracach magisterskich. Przykładem może być kilka prac doktorskich, które zostały wykonane w ostatnich latach na Uniwersytecie Warszawskim, Uniwersytecie Wrocławskim czy w Akademii Górniczo-Hutniczej.

Najwięcej dotychczas publikowanych przykładów obliczeń modelowych odnosi się do zastosowania modelowania specjacyjno-rozpuszczalnościowego. Niestety, nawet te — znane już od blisko 40 lat — metody bywają nieoprawnie stosowane, a najczęściej nie są w pełni wykorzystywane. Częstymi błędami i brakami są: 1) przypadkowy wybór programu do modelowania i bazy danych termodynamicznych, 2) brak modyfikacji bazy danych pod kątem nowych faz mineralnych lub zapisu reakcji, 3) nieadekwatny do składu ośrodka skalnego wybór faz mineralnych, dla których podaje się i interpretuje wskaźniki nasycenia, 4) brak, błędna lub powierzchowna interpretacja wyników modelowania specjacyjnego i modelowania rozpuszczalności i w efekcie 5) niedostateczne wykorzystanie możliwości, jakie daje modelowanie geochemiczne.

Przyczyn ograniczonego stosowania metod modelowania geochemicznego wód podziemnych w Polsce jest kilka: 1) nieprzygotowanie hydrogeologów, wynikające z braków w programach studiów wyższych, 2) brak podręczników, instrukcji metodycznych i przykładowych opracowań pokazujących możliwości modelowania geochemicznego, 3) brak ram legislacyjnych sprzyjających stosowaniu nowoczesnych metod badawczych, 4) dodatkowe koszty, które podrażałyby rozpoznanie systemów wodonośnych.

Od ostatnich kilkunastu lat obserwuje się rosnące zainteresowanie zastosowaniami metod geochemicznych w różnych dyscyplinach. Efektem tych tendencji jest znaczący wzrost liczby cytowań prac geochemicznych, m.in. w bio-geochemii, hydrogeologii, klimatologii czy geomorfologii. Postęp nauki wymusza systematyczną modyfikację i aktualizację programów nauczania na wyższych uczelniach. Istnieje pilna potrzeba zmodyfikowania programów studiów geologicznych i studiów ochrony środowiska poprzez zwiększenie udziału problematyki geochemicznej. W programie studiów hydrogeologicznych rozszerzenia wymagają zagadnienia chemii roztworów wodnych, geochemii, podstaw termodynamiki, kinetyki i modelowania geochemicznego. W większym niż obecnie zakresie należy uwzględnić metody znacznikowe i geochemię izotopową. Niski poziom przygotowania absolwentów specjalności hydrogeologicznych (szczególnie wcześniejszych roczników) powoduje, że słabo znają możliwości, jakie daje modelowanie geochemiczne wód podziemnych. Metody modelowania geochemicznego wymagają ścisłej współpracy hydrogeologów z geochemikami i mineralogami. Studenci tych ostatnich kierunków winni zapoznawać się przynajmniej z podstawami problematyki hydrogeochemicznej.

Upowszechnienie możliwości, jakie daje modelowanie geochemiczne wód podziemnych, wymaga prowadzenia szkoleń dla pracujących zawodowo hydrogeologów.

Dzięki szerszej wiedzy na temat modelowania hydrogeolodzy mogliby lepiej uświadamiać użytkownikom i właścicielom ujęć wód, decydom, pracownikom administracji geologicznej i administracji ochrony środowiska zalety i możliwości tego narzędzia do ochrony jakości i ilości wód podziemnych.

W Polsce modelowanie geochemiczne jest wykorzystywane w niewielkim stopniu i bardzo nierównomiernie w poszczególnych rejonach. Sudety doczekały się największej liczby prac poświęconych różnym aspektom modelowania geochemicznego wód podziemnych. Pojedyncze przykłady zastosowań modelowania dotyczą zbiorników wodonośnych położonych w okolicach Krakowa, na Górnym Śląsku i na Nizinie Polskiej.

Literatura

- APPELO C.A.J. & POSTMA D. 2005 — Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd ed. A.A. Balkema, Rotterdam: 649.
- BACK W. 1966 — Hydrochemical facies and ground-water flow patterns in northern part of Atlantic Coastal Plain. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 498-A: 1–42.
- BETHKE C.M. 1996 — Geochemical reaction modeling. Oxford University Press, New York: 397.
- CHEBOTAREV I.I. 1955 — Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. Part 1–3. Geochim. Cosmochim. Acta, 8: 22–48, 137–170, 198–212.
- DEUTSCH W.J. 1997 — Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA: 216.
- DOBRYŃSKI D. 1986 — Związki chemizmu skał wulkanicznych i wód podziemnych w okolicach Sokołowska. Kwart. Geol., 30: 91–100.
- DOBRYŃSKI D. 1995 — Aluminum solubility in acid waters from the abandoned open pyrite mine at Wieściszowice (the Rudawy Janowickie Mts, W Sudetes, SW Poland). Kwart. Geol., 39: 241–254.
- DOBRYŃSKI D. 1997 — Hydrogeochemia glinu w obszarach poddanych wpływom kwaśnych opadów w niecce śródsudeckiej, Arch. Wyz. Geol. UW, nr arch. D/284: 149.
- DOBRYŃSKI D. 1999 — Chemical composition of acidified groundwater exploited in the Kłodzko district (the E Sudetes, SW Poland) in the light of geochemical modeling. [In:] V Konf. Hydrogeochemia, Comenius. Univ., Bratislava, Slovakia: 55–62.
- DOBRYŃSKI D. 2005a — Conceptual geochemical models of groundwater chemistry against aquifer mineralogy (Stefanian-Autunian sedimentary rocks, the Intra-Sudetic Basin, SW Poland). Slovak Geological Magazine, 11(4) (in press).
- DOBRYŃSKI D. 2005b — Silica origin and solubility in groundwater from the weathered zone of sedimentary rocks of the Intra-Sudetic Basin, SW Poland. Acta Geol. Pol., 55: 445–462.
- DOBRYŃSKI D. 2006a — Chemical diversity of sulphate groundwater at Carboniferous-Permian aquifer in Sokołowsko-Uniśław Śląski area (the Sudetes, Poland). Geochemical modelling approach. Acta Geol. Pol., 56 (in press).
- DOBRYŃSKI D. 2006b — Chemistry of groundwater in the fissured sedimentary aquifer (Carboniferous-Permian, the Intra-Sudetic Basin, SW Poland): a result of individual flow systems. [In:] Chudy K. & Marszałek H. (eds) Extended abstracts volume of 4th Workshop on Hardrock Hydrogeology of the Bohemian Massif, Jugowice, Poland: 11–13.
- DOBRYŃSKI D. 2006c — Chemistry of neutral and alkaline waters with low Al³⁺ activity against hydroxyaluminosilicate HAS_B solubility. The evidence from ground and surface waters of the Sudetes Mts (SW Poland). Aqueous Geochemistry (in press).
- DOBRYŃSKI D. 2006d — Modelowanie geochemiczne. [W:] Macioszczyk A. (red.) Podstawy hydrogeologii stosowanej. WN PWN, Warszawa: 280–304.
- DOBRYŃSKI D. 2006e — Naturalne czynniki i procesy kształtujące skład chemiczny wód podziemnych. [W:] Macioszczyk A. (red.) Podstawy hydrogeologii stosowanej. WN PWN, Warszawa: 170–191.
- DOBRYŃSKI D. 2006f — Silica in groundwater from Permian volcanogenic rocks (the Sudetes Mts, SW Poland): solubility of reversible aluminosilicate solids. Geol. Quart. 50 (in press).
- DOBRYŃSKI D. 2006g — Silicon and aluminum in groundwater of the Kłodzko Region (the Sudetes, SW Poland) — partial geochemical equilibrium with secondary solid phases. Geol. Quart., 50: 369–382.
- DOUCET F.J., SCHNEIDER C., BONES S.J., KRETCHEMER A., MOSS I., TEKELY P. & EXLEY C. 2001 — The formation of

- hydroxylaluminosilicates of geochemical and biological significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 2461–2467.
- EXLEY C., PINNEGAR J.K. & TAYLOR H. 1997 — Hydroxylaluminosilicates and acute aluminum toxicity in fish. *J. Theor. Biol.*, 189: 133–139.
- EXLEY C., SCHNEIDER C. & DOUCET F.J. 2002 — The reaction of aluminum with silicic acid in acidic solution: an important mechanism in controlling the biological availability of aluminum? *Coordination Chem. Rev.*, 228: 127–135.
- GALBARCZYK-GĄSIOROWSKA L. 2004 — Migracja pierwiastków ziem rzadkich w strefie hipergeniczej na obszarze masywu Karkonoszy. *Arch. Wydz. Geol. UW, nr arch. D/351*: 120.
- GARRELS R.M. & CHRIST C.L. 1965 — Solutions, minerals, and equilibria. Harper and Row, New York: 450.
- GARRELS R.M. & THOMPSON M.E. 1962 — A chemical model for sea water at 25°C and one atmosphere total pressure. *Am. J. Sci.*, 260: 57–66.
- GLYNN P.D. & BROWN J.G. 1996 — Reactive transport modeling of acidic metal-contaminated ground water at a site with sparse spatial information. [In:] Steefel C.L., Lichtner P., Oelkers E. (eds) *Reactive transport in porous media: general principles and application to geochemical processes*. Mineral. Soc., *Am. Rev. Mineral.*, 34: 377–438.
- GLYNN P.D. & PLUMMER L.N. 2005 — Geochemistry and the understanding of ground-water systems. *Hydrogeol. J.*, 13: 263–287.
- HELGESON H.C. 1968 — Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32: 853–877.
- HELGESON H.C., BROWN T.H., NIGRINI A. & JONES T.A. 1970 — Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34: 569–592.
- HELGESON H.C., GARRELS R.M. & MACKENZIE F.T. 1969 — Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 455–481.
- LEŚNIAK P.M. 1979 — Some ionic equilibria of Sudetic thermal waters. [In:] *Hydrogeochemistry of mineralized waters*. *Inst. Geol.*: 389–394.
- LEŚNIAK P.M. & NOWAK D. 1993 — Water-rock interaction in some mineral waters in the Sudetes, Poland: Implications for chemical geothermometry. *Ann. Soc. Geol. Polon.*, 63: 101–118.
- MACIOSZCZYK A. & DOBRZYŃSKI D. 2002 — Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. WN PWN, Warszawa: 437.
- MACIOSZCZYK A. & WITCZAK S. 1999 — Współczesne problemy hydrogeochemii. *Biul. PIG*, 388: 139–156.
- MANGOLD D.C. & TSANG C.F. 1991 — A summary of subsurface hydrological and hydrochemical models. *Rev. Geophys.*, 29: 51–79.
- MELCHIOR D.C. & BASSETT R.L. (eds) 1990 — Chemical modeling of aqueous systems II. ACS Symposium Series 416, ACS, Washington D.C.: 556.
- NORDSTROM D.K. 2004 — Modeling low-temperature geochemical processes. [In:] Holland H.D. & Turekian K.K. (eds) *Treatise on geochemistry*, Vol 5, Drever J.I. (ed) *Surface and ground water, weathering, erosion and soils*: 36.
- NORDSTROM D.K., PLUMMER L.N., WIGLEY T.M.L., WOLERY T.J., BALL J.W., JENNE E.A., BASSETT R.L., CRERAR D.A., FLORENCE T.M., FRITZ B., HOFFMAN M., HOLDEN G.R., LAFON G.M., MATTIGOD S.V., MCDUFF R.E., MOREL F., REDDY M.M., SPOSITO G. & THRAIKILL J. 1979 — A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. [In:] Jenne E.A. (ed) *Chemical modeling in aqueous systems*. ACS Symposium Series 93, ACS, Washington: 857–892.
- PARAFINIUK J. 1991 — Fibroferrite, slawikite and pickeringite from the oxidation zone of pyrite-bearing schists in Wieściszowice (Lower Silesia). *Miner. Pol.*, 22: 3–15.
- PARAFINIUK J. & DOBRZYŃSKI D. 1995 — Procesy geochemiczne kształtujące skład wód w rejonie opuszczonej kopalni pirytu w Wieściszowicach (Dolny Śląsk). *Mat. VII Symp. Współczesne problemy hydrogeologii, Kraków-Krynica 1995*: 375–382.
- PARKHURST D.L. 1995 — User's guide to PHREEQC — A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geol. Surv. Water-Resour. Invest. Rep.: 95–4227: 143.
- PARKHURST D.L. 1997 — Geochemical mole-balance modeling with uncertain data: *Water Resources Research*, 33 (8): 1957–1970.
- PARKHURST D.L. & APPELO C.A.J. 1999 — User's guide to PHREEQC (version 2) — A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geol. Surv. Water-Resour. Invest. Rep.: 99–4259: 312.
- PARKHURST D.L., KIPP K.L., ENGESGAARD P. & CHARLTON S.R. 2002 — PHAST — a program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. U.S. Geol. Surv., *Techniques and Methods 6–A8*: 164.
- PARKHURST D.L. & PLUMMER L.N. 1993 — Geochemical models. [In:] A. William (ed), *Regional ground-water quality*. Van Nostrand Reinhold, New York: 199–225.
- PARKHURST D.L., PLUMMER L.N. & THORSTENSON D.C. 1982 — BALANCE — a computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in ground water. U.S. Geol. Surv. Water-Resour. Invest. Rep.: 82–14.
- PARKHURST D.L., THORSTENSON D.C. & PLUMMER L.N. 1980 — PHREEQE — a computer program for geochemical calculations. U.S. Geol. Surv. Water-Resour. Invest. Rep.: 80–96.
- PERELMAN A.I. 1961 — Geochemija epigenetycznych processow (zona hipergienezy). *Vyszaja Szkola, Moskwa*.
- PERELMAN A.I. 1986 — Geochemical barriers: theory and practical applications. *Applied Geochemistry*, 1: 669–680.
- PLUMMER L.N. 1985 — Geochemical modeling: a comparison of forward and inverse methods. [In:] Hitchon B. & Wallick E.I. (eds), 1st Canadian/American Conference on Hydrogeology. *Practical applications of ground water geochemistry*. Banff, Alberta, Canada, Worthington, OH, National Water Well Association: 149–177.
- PLUMMER L.N. 1992 — Geochemical modeling of water-rock interaction: past, present, future. [In:] Kharaka Y.K. & Maest A.S. (eds), *Water-Rock Interaction Symp.* Balkema, Rotterdam: 23–33.
- PLUMMER L.N., PARKHURST D.L. & THORSTENSON D.C. 1983 — Development of reaction models for ground-water systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 665–686.
- PLUMMER L.N., PRESTEMON E.C. & PARKHURST D.L. 1991 — An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path. U.S. Geol. Surv. Water-Resour. Invest. Rep.: 91–4078: 227.
- RATAJCZAK T. & WITCZAK S. 1983 — Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwarzędowe. *Z. Nauk. AGH*, 29: 223.
- SCHNEIDER C., DOUCET F., STREKOPYTOV S. & EXLEY C. 2004 — The solubility of an hydroxylaluminosilicate. *Polyhedron*, 23: 3185–3191.
- SŁABY E., GĄSIOROWSKA-GALBARCZYK L., KOZŁOWSKI A., PARAFINIUK J., DOBRZYŃSKI D. & PAŃCZYK M. 2003 — Sprawozdanie z realizacji grantu nr 6PO4D 02118 „Uruchamianie pierwiastków śladowych (REE, Mo, Sn, W, U, Be, Li) w procesach przeobrażeń hydrotermalnych i wietrzeniowych skał magmowych masywu Karkonoszy i jego znaczenie dla kształtowania się składu geochemicznego gleb”. Podprojekt International Geological Correlation Programme (IGCP) — 373: Correlation, anatomy and magmatic — hydrothermal evolution of felsic igneous systems in Eurasia. KBN.
- STĘPIEŃ M. 2004 — Procesy i warunki hydrogeochemiczne na terenie niecki krzeszowskiej i jej obrzeżenia (Sudety Środkowe). *Arch. Wydz. Geol. UW, nr arch. D/354*.
- STĘPIEŃ M. 2006 — Evolution of the groundwater chemical composition in Krzeszów Through. [In:] Chudy K. & Marszałek H. (eds) *Extended abstracts volume of 4th Workshop on Hardrock Hydrogeology of the Bohemian Massif, Jugowice, Poland*: 58–59.
- TRUEDELLE A.H. & JONES B.F. 1974 — WATEQ: a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. U.S. Geol. Surv. J. Res., 2: 233–248.
- WADA K. 1989 — Allophane and imogolite. [In:] Dixon J.B. & Weed S.B. (eds), *Minerals in Soil Environments* (2nd edition), SSSA Book Series, 1: 1051–1087.
- WHITE D.E., HEM J.D. & WARING G.A. 1963 — Chemical composition of subsurface waters. [In:] *Data of geochemistry*, 6th ed. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.: 440–F.
- ZHU C. & ANDERSON G. 2002 — Environmental applications of geochemical modeling. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.