

MODELOWANIE TRANSPORTU SUBSTANCJI PODLEGAJĄCYCH PROCESOM FIZYKOCHEMICZNYM I REAKCJOM CHEMICZNYM W STRUMIENIU WÓD PODZIEMNYCH

MODELLING TRANSPORT OF SUBSTANCES UNDERGOING PHYSICAL-CHEMICAL PROCESSES AND CHEMICAL REACTIONS IN GROUNDWATER FLOW

MAREK NAWALANY¹

Abstrakt. Artykuł zawiera przegląd aktualnych problemów badawczych towarzyszących modelowaniu matematycznemu transportu substancji, które w strumieniu wód podziemnych podlegają procesom fizykochemicznym lub reakcjom chemicznym. Na wstępie omówiono motywy uzasadniające pilną konieczność poszukiwania rozwiązań o charakterze praktycznym oraz odpowiedzi na szereg związanych z nimi fundamentalnych pytań teoretycznych. Następnie przedyskutowano zagadnienia podstawowe dotyczące formułowania modeli matematycznych tych procesów w odpowiedniej skali. W szczególności przedstawiono problemy związane z metodyką przejścia ze skal niższych do wyższych, która z punktu widzenia zastosowań jest najbardziej interesująca. Zaczerpnięty z literatury przykład transportu substancji podlegających sorpcji zilustrował problemy, jakie występują w przypadku zmiany skali. Podobne kwestie dotyczą także sytuacji, w których w strumieniu wody podziemnej zachodzą reakcje chemiczne. Na koniec krótko omówiono wyzwania o charakterze naukowym, jakie stawia modelowanie procesów fizykochemicznych i reakcji chemicznych w strumieniu wód podziemnych.

Słowa kluczowe: transport substancji podlegających reakcjom chemicznym, modele reakcji chemicznych, modele sorpcji–desorpcji, problem skali.

Abstract. The article presents an overview of the research problems accompanying the mathematical modelling of reactive transport of substances which undergo physical-chemical processes or chemical reactions in groundwater flow. In the introductory part motives that justify an urgent need for finding practical and theoretical solutions are discussed. There are discussed basic issues concerning formulation of mathematical physics models of these processes in the appropriate scales. In particular, problems arising in up-scaling is illustrated by an example involving process of sorption in groundwater flow, cited from the literature. Similar problems arise also in the presence of chemical reactions in groundwater. The article is concluded with a short overview of scientific challenges set by mathematical modelling of reactive transport in subsol.

Key words: reactive transport, models of chemical reactions, models of sorption–desorption, scale problem.

WSTĘP – MOTYWACJA

Ciekawość intelektualna, konieczność eksploatacji wód podziemnych i jednocześnie ochrony tych zasobów wodnych, potrzeba doskonalenia i przestrzegania prawa w zakresie ochrony wód oraz akceptacja zasady zrównoważonego rozwoju są z pewnością podstawowymi powodami, dla których chemizmem wód podziemnych zajmujemy się nauko-

wo. Nie powstrzymuje nas, a wręcz zachęca, oczywiste spostrzeżenie, że skład chemiczny wód podziemnych oraz jego dynamika w sposób niezwykle złożony zależą od geometrii i składu mineralnego ośrodka skalnego, od pól ciśnienia, temperatury i prędkości wody przepływającej w porach i szczelinach skał, od skomplikowanych procesów transportu i wy-

¹ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska, ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa; marek.nawalany@is.pw.edu.pl

miany masy między fazami, w końcu od kinetyki reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy licznymi substancjami i jonami płynącymi w strumieniu wód podziemnych.

Ciekawość intelektualna i chęć objaśniania procesów w otaczającym nas świecie jest oczywistą motywacją towarzyszącą ludzkości od tysiącleci. Nie będziemy tego dalej tłumaczyć ani rozważać. Skonstatujemy jedynie, że ciekawość i chęć objaśniania świata doprowadziły do współczesnego, ilościowego sposobu uprawiania nauk przyrodniczych, który generalnie polega na formułowaniu w języku matematyki hipotez (modeli) dotyczących zachowania się obiektów i procesów w różnych skalach czasowych i przestrzennych oraz na weryfikacji tych hipotez (modeli) za pomocą eksperymentów i obserwacji. We współczesnych naukach o Ziemi synonimem modelu stał się *model fizyki matematycznej*, tj. układ równań różniczkowych lub/i algebraicznych powstałych w wyniku zastosowania praw zachowania, zwykle uzupełnianych zależnościami empirycznymi, na ogół także reprezentowanymi za pomocą formuł lub równań matematycznych. Niekiedy modelem jest zapis matematyczny stawianej hipotezy, dostatecznie dobrze odzwierciedlający zależności pomiędzy zmiennymi występującymi w środowisku wód podziemnych. Z modelami matematycznymi, jako układami równań, stowarzyszone są najczęściej ich analityczne bądź przybliżone (numeryczne) rozwiązania. Tradycyjnie stanowią one ogniwo łączące hipotezy z ich doświadczalną weryfikacją. W przypadku rozważania transportu cząsteczek lub jonów w strumieniu wód podziemnych w obecności reakcji chemicznych lub procesów fizykochemicznych formułowanie odpowiednich równań oraz poszukiwanie ich rozwiązań numerycznych jest, obok realizacji eksperymentów, jednym z najbardziej złożonych zadań współczesnej hydrogeologii.

Drugą z motywacji zajmowania się chemizmem wód podziemnych należy raczej nazwać uświadomioną koniecznością. Wynika ona bowiem z faktu, że wszelkie formy ludzkiej działalności na i pod powierzchnią prowadzą nieuchronnie do zmian składu chemicznego wód podziemnych, podczas gdy jednocześnie zasoby te są niezbędne do codziennego zaspokajania potrzeb w zakresie wody pitnej, wody dla rolnictwa, przemysłu oraz dla ekosystemów od wody zależnych. Tego typu sprzężenie powoduje, że korzyści i korzyści, jakie cywilizacja czerpie z różnorodnych sposobów gospodarowania w wierzchnich warstwach Ziemi (nawadnianie, składowanie odpadów, eksploatacja górnicza itp.), łatwo ulegają zniweczeniu, jeśli jednocześnie nie są podejmowane czynności lub stosowane technologie służące ochronie jakości zasobów wód podziemnych. Stosowanie wszelkich metod ochrony jakości wód podziemnych, zarówno tych o charakterze biernym (np. monitoring), jak i czynnym (np. bariery reaktywne) wymaga: rozpoznania chemizmu (tła hydrogeochemicznego) wód podziemnych w obszarze, w którym występuje ognisko zanieczyszczenia, identyfikacji substancji stanowiących zanieczyszczenie, określenia rozkładu przestrzennego i ewolucji w czasie strumienia zanieczyszczeń oraz ilościowego oszacowania zmian, jakie w składzie chemicznym wód podziemnych powoduje dany rodzaj zanieczyszczenia. W większości tego typu sytuacji bez rozwa-

żania reakcji chemicznych lub procesów fizykochemicznych w strumieniu wód podziemnych i budowy odpowiedniego modelu transportu nie można rozwiązać ilościowo żadnego z praktycznych zadań optymalizacyjnych (np. wymiarowania bariery reaktywnej, minimalizacji kosztów monitoringu itp.) ani prognostycznych (np. szacowania czasu rozpadu lub zasięgu plamy zanieczyszczenia, ewolucji stanu zasolenia gleb w wyniku nawodnień, etc.).

W świetle obowiązującego prawa każde działanie (lub zaniechanie działalności) na i pod powierzchnią powodujące przekroczenie w wodach podziemnych stężeń substancji odpowiadających naturalnemu tłu hydrogeochemicznemu lub określonych przez prawo wartości stężeń dopuszczalnych traktowane jest jako *akt zanieczyszczenia*. Prawna ochrona środowiska wód podziemnych przed zanieczyszczeniem jest bardzo rygorystyczna i wynika z *zasady przezorności* (ang. *precaution principle*), tj. doktryny, która w przypadku występowania nieznanymi lub zbyt skomplikowanymi relacjami pomiędzy zagrożeniem antropogenicznym (przyczyną) i zanieczyszczeniem (skutkiem) wymaga, by działalność bytowa lub cywilizacyjna stanowiąca zagrożenie była drastycznie ograniczana. Bowiem, potencjalnie, każde działanie na i pod powierzchnią może wywołać w środowisku wód podziemnych łańcuch liczący i intensywnie przebiegający reakcji chemicznych lub procesów fizykochemicznych. Najczęściej reakcje te lub procesy wywołane są wprowadzeniem do warstwy wodonośnej strumienia substancji zanieczyszczających i zachwianiem stanu równowagi chemicznej, określonego przez (uprzednią) długotrwałą wymianę jonów pomiędzy roztworem wodnym a ciałem stałym. W wielu sytuacjach liczebność wzajemnie reagujących substancji i złożoność reakcji chemicznych w strumieniu wody podziemnej powodują, że ilościowe oszacowanie związków pomiędzy przyczynami fizycznymi a odpowiadającymi im stężeniami substancji (zanieczyszczeń) nie jest możliwe w zadowalającym stopniu. *Zasada przezorności* jest stosowana nawet wówczas, jeśli powstałe „odkształcenie” chemizmu wód podziemnych jest znikome. Konsekwencje takiego stanu rzeczy bywają, paradoksalnie, przeciwstawne. W pewnych sytuacjach działanie zasady przezorności może prowadzić do powstania silnych ograniczeń bytowej i cywilizacyjnej działalności ludzkiej. W innych zaś, naturalna tendencja do upraszczania sytuacji skomplikowanych, jakimi bez wątpienia jest występowanie liczących reakcji chemicznych w strumieniu wód podziemnych, powoduje, że mogą być przyjmowane rozwiązania zbyt liberalne z punktu widzenia ochrony zasobów wód podziemnych. Wobec możliwości występowania rozbieżności w ocenie zagrożeń cywilizacyjnych, pożądanym kierunkiem doskonalenia prawa w zakresie ochrony wód podziemnych staje się wprowadzanie modeli procesów chemicznych jako standardu interpretowaniu odpowiednich przepisów.

Sensownym i obecnie powszechnie akceptowanym paradygmatem, wynikającym bezpośrednio z *zasady zrównoważonego rozwoju* (ang. *sustainable development*), jest konieczność zachowania dobrego stanu wód podziemnych dla przyszłych pokoleń. Doktryna ta jest o tyle niezwykła, że nie

możemy jej odrzucić. Bowiem, z oczywistych powodów, nie możemy cofnąć naszej cywilizacji do poziomu sprzed tysięcy (gdy oddziaływanie populacji ludzkiej na wody podziemne było znikome w skali globalnej) ani też nie zaprzestaniemy naszego bytowania na tej planecie. Inną osobliwością paradygmatu jest „szybkie tempo”, w jakim musimy zmierzać do zmniejszenia lub usunięcia cywilizacyjnych zagrożeń wód podziemnych. Kluczowym określeniem jest „szybkie tempo”, które oznacza, że odpowiednie modyfikacje naszego stylu życia, sposobów wytwarzania żywności i energii oraz technologii produkcji przemysłowej powinny być wprowadzone w życie, zanim nadejdzie nowe pokolenie, tj. w ciągu najbliższych 30–45 lat. Jest to olbrzymie wyzwanie biorąc pod uwagę bezwładność procesów społecznych i gospodarczych. Zawężając rozważania do interesującego nas zagadnienia rozpoznania związków pomiędzy poszczególnymi rodzajami zagrożeń cywilizacyjnych a jakością zasobów wód podziemnych, można przyjąć, że na naukowe rozpoznanie tych związków mamy do dyspozycji okres zaledwie 10–15 lat. Elementarne kroki, jakie należy podjąć, są dość oczywiste. Sprowadzają się one do: a) rozpoznania charakteru i dynamiki procesów transportu oraz reakcji chemicznych zachodzących w środowisku wód podziemnych, b) rozpoznania zależności dynamiki tych procesów od różnych form działalności ludzkiej, c) oceny zagrożeń, jakie dla (osiągnięcia dobrego stanu) wód podziemnych stwarzają

różne rodzaju oddziaływania antropogeniczne, d) oceny zagrożeń, jakie dla cywilizacji stwarza występowanie zanieczyszczonych wód podziemnych, e) zaproponowania i zastosowania metod zapobiegających powstawaniu nowych zagrożeń lub modyfikujących obecne oddziaływania antropogeniczne na wody podziemne, f) zaproponowania i zastosowania odpowiednich metod sanacyjnych (remediacyjnych) w stosunku do zanieczyszczonych wód podziemnych. Każdy z kroków wymaga podejścia ilościowego i każdy wymaga stworzenia odpowiedniego modelu matematycznego opisującego reakcje chemiczne w strumieniu wód podziemnych.

Powyższe rozważania prowadzą do konstatacji, że każdy z powyższych powodów zajmowania się modelami procesów chemicznych w strumieniu wód podziemnych jest równie ważny i że w tej dziedzinie w Polsce powinien nastąpić w najbliższym czasie gwałtowny rozwój badań podstawowych i stosowanych.

Przedmiotem niniejszego artykułu są zagadnienia związane z modelowaniem transportu substancji podlegających reakcjom chemicznym w strumieniu wody podziemnej z uwzględnieniem procesu fizykochemicznego sorpcji–desorpcji, natomiast intencją jest wskazanie, które z tych zagadnień można uznać za dobrze rozpoznane, a które wciąż mają charakter problemów otwartych.

TRANSPORT CZĄSTECZEK I JONÓW W STRUMIENIU WÓD PODZIEMNYCH

Zjawisko przemieszczania się jonów lub cząsteczek innych niż H_2O w strumieniu wody podziemnej nazywa się *zjawiskiem migracji* lub *transportu masy w wodach podziemnych*. W literaturze przedmiotu najczęściej rozważana jest migracja substancji rozpuszczonych w wodzie, uznając, że ich przemieszczenie się wraz z wodą w porach i szczelinach ośrodka gruntowego (skalnego) to zjawisko znacznie częściej występujące niż transport cząstek ciała stałego lub emulsji. Zjawisko transportu jest w dalszym ciągu omawiane w skali makroskopowej (skali próbki) w *warunkach pełnego nasycenia* ośrodka porowatego. Wyprowadzenie równania transportu w tej skali na drodze uśredniania odpowiednich równań w skali poru jest przedmiotem wielu podręczników, np. Bear i Verruijt (1987). Model transportu w skali makroskopowej nosi też nazwę *modelu continuum*. Jakkolwiek rozwiązywanie problemów dotyczących transportu cząsteczek i jonów w wodach podziemnych w skalach wyższego rzędu – w skali pojedynczej niejednorodnej warstwy wodonośnej (mezoskala) oraz skali układu warstw wodonośnych (megaskala) – ma olbrzymie znaczenie praktyczne, to rozumienie i modelowanie matematyczne tych procesów w skalach mikroskopowej i makroskopowej decyduje o sukcesie wszelkich aplikacji. Przejście bowiem ze skal niższych do wyższych formalnie przebiega podobnie, choć trzeba zaznaczyć, że ani nie jest zestandaryzowane, ani też nie jest w oczy-

wisty sposób proste; zwłaszcza gdy transport modyfikowany jest przez reakcje chemiczne.

W poniższych rozważaniach miarą ilości cząsteczek (lub jonów) określonego rodzaju w przestrzeni jest *stężenie*. Stężenie ulega zmianom w czasie nie tylko w wyniku procesów transportu, ale także jako rezultat innych procesów powodujących „znikanie” lub „pojawianie się” wyróżnionych cząsteczek lub jonów w strumieniu wody podziemnej. Przykładami takich procesów są sorpcja i desorpcja, rozpuszczanie się i wytrącanie się ciała stałego lub reakcje chemiczne w wodzie. Procesy modyfikujące transport cząsteczek (jonów) w strumieniu wód podziemnych opisywane są w skali makroskopowej za pomocą tzw. *członu źródłowo-upustowego* równania ciągłości (Małecki i in., 2006):

$$\frac{\partial(nC)}{\partial t} = -\text{div}(\mathbf{J}) + ns \quad [1]$$

gdzie:

- n – współczynnik porowatości efektywnej, [–],
- C – stężenie substancji w wodzie, [$\text{kg}/\text{m}^3\text{H}_2\text{O}$],
- \mathbf{J} – całkowity strumień masy, [$\text{kg s}^{-1}/\text{m}^2$],
- s – człon źródłowo-upustowy, [$\text{kg}/\text{m}^3\text{H}_2\text{O}/\text{s}$].

Prawa strona wzoru [1] jest *sumą masy* pozostawianej przez przepływający strumień danej substancji w jednostce objętości i w jednostce czasu oraz masy generowanej/traczonej w jednostce objętości i w jednostce czasu w wyniku działania źródła/upustu. Natomiast lewa strona oznacza przyrost/ubytek masy w jednostce objętości na jednostkę czasu. Równość lewej i prawej strony oznacza wymaganie, by człony wchodzące w skład wzoru [1] respektowały prawo zachowania masy.

W modelu continuum tradycyjnie przyjmuje się, że strumień masy \mathbf{J} jest sumą trzech niezależnych strumieni:

$$\mathbf{J} = n\mathbf{J}_{adw}^* + n\mathbf{J}_{dyf}^* + n\mathbf{J}_{dysp}^* \quad [2]$$

Strumienie te wywołane są trzema różnymi przyczynami:

– unoszeniem wyróżnionych cząsteczek przez cząsteczki wody

[2a]

$$\mathbf{J}_{adw}^* = C \cdot \mathbf{v}_p - \text{strumień adwekcyjny, [kg s}^{-1}/\text{m}^2]$$

– rozpraszaniem brownowskim

[2b]

$$\mathbf{J}_{dyf}^* = -D_a^* \text{grad}(C) - \text{strumień dyfuzji (prawo Ficka), [kg s}^{-1}/\text{m}^2]$$

– rozpraszaniem spowodowanym przez niejednorodności pola przepływu w porach

[2c]

$$\mathbf{J}_{dysp}^* = -\underline{D}_{dysp}^* \text{grad}(C) - \text{strumień dyspersyjny, [kg s}^{-1}/\text{m}^2]$$

gdzie:

\mathbf{v}_p – prędkość porowa cząsteczek wody, [m/s],

D_a^* – efektywny współczynnik dyfuzji, [m²/s],

\underline{D}_{dysp}^* – tensor dyspersji, [m²/s].

Podstawienie wzoru [2] bezpośrednio do prawa ciągłości [1] pozwala sformułować równanie transportu zwane *równaniem adwekcji-dyspersji, A–D*:

$$\frac{\partial nC}{\partial t} = \text{div} \left(n \underline{D}_h^* \text{grad} C \right) - \text{div} \left(n C \mathbf{v}_p \right) + ns \quad [3]$$

Gdy współczynnik porowatości efektywnej jest stały ($n = \text{const}$), tj. gdy ośrodek skalny nie ulega odkształceniu lub gdy w wyniku reakcji chemicznych nie powstaje produkt zmniejszający porowatość efektywną (np. w wyniku reakcji strącania) równanie A–D przyjmuje standardową postać (Furbish, 1997):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} \left(\underline{D}_h^* \text{grad} C \right) - \text{div} \left(C \mathbf{v}_p \right) + s \quad [3a]$$

gdzie:

$$\underline{D}_h^* = \underline{D}_{dysp}^* + D_a^* \underline{I} - \text{tensor dyspersji hydrodynamicznej, [m}^2/\text{s].}$$

By uzyskać jedno jednoznaczne rozwiązanie równania A–D, niezbędne jest:

- określenie warunku początkowego,
- sformułowanie warunków brzegowych właściwych dla równania A–D.

PROCESY FIZYKOCHEMICZNE W STRUMIENIU WÓD PODZIEMNYCH – SORPCJA

Modyfikacja równania A–D uwzględniająca proces *sorpcji (desorpcji)* wyróżnionych cząsteczek na powierzchni ziaren skały może być stosunkowo łatwo wprowadzona w skali makroskopowej. W wielu skałach można przyjąć, że (makroskopowe) stężenie substancji C oraz (makroskopowe) stężenie substancji zasorbowanej na powierzchni ciała stałego są w szerokim przedziale prędkości przepływu wzajemnie proporcjonalnie; odpowiedni współczynnik proporcjonalności nosi nazwę *współczynnika rozdziału* danej substancji pomiędzy fazą ciekłą i fazą stałą i oznaczany jest przez K . W stanie równowagi chemicznej człon upustowy s , reprezentujący szybkość sorbowania się danej substancji na powierzchni fazy stałej, jest proporcjonalny do

szybkości zmian stężenia tej substancji w wodzie i przyjmuje postać:

$$s = -K \frac{\partial C}{\partial t} \quad [4]$$

Zatem, gdy migracji substancji rozpuszczonej w wodzie towarzyszy (wyłącznie) zjawisko sorpcji, a człon źródłowy opisany jest wzorem [4], wówczas równanie transportu [3a] przyjmuje prostszą postać:

$$\frac{\partial (1+K)C}{\partial t} = \text{div} \left(\underline{D}_h^* \text{grad} C \right) - \text{div} \left(C \mathbf{v}_p \right) \quad [5]$$

Równanie [5] można równoważnie zapisać w postaci:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} \left(\frac{D_h^*}{\tilde{R}} \text{grad } C \right) - \text{div} \left(C \frac{\mathbf{v}_p}{\tilde{R}} \right) \quad [5a]$$

gdzie:

$$\tilde{R} = 1 + K - \text{tzw. współczynnik retardacji.}$$

Ta postać równania transportu substancji rozpuszczonej w wodzie jest szczególnie wygodna. Przyjęcie hipotezy o występowaniu równowagi wymiany jonów pomiędzy wodą a powierzchnią ziaren skały w skali makroskopowej powoduje, że równanie A–D staje się formalnie równaniem transportu bez sorpcji ze zmodyfikowanym współczynnikiem dyspersji hydrodynamicznej i zmniejszoną \tilde{R} -krotnie prędkością porową.

Gdy substancja transportowana w strumieniu wody podziemnej oprócz sorpcji podlega także reakcjom chemicznym, człon źródłowo-upustowy w równaniu A–D można rozłożyć na dwie składowe – składową „sorpcyjną” i składową „reakcyjną”. Gdy ponadto prawdziwe jest założenie o liniowej zależności (makroskopowego) stężenia substancji C oraz (makroskopowego) stężenia substancji zasorbowanej na powierzchni ciała stałego, wówczas równanie transportu można sprowadzić do postaci:

$$\frac{\partial (1+K)C}{\partial t} = \text{div} \left(\frac{D_h^*}{\tilde{R}} \text{grad } C \right) - \text{div} \left(C \mathbf{v}_p \right) + R \quad [5b]$$

gdzie:

R – człon źródłowo-upustowy reprezentujący reakcje chemiczne w strumieniu wody podziemnej w skali makroskopowej, [kg/m³H₂O/s].

ZAGADNIENIE SKALI – SORPCJA

Jakkolwiek wprowadzenie współczynnika retardacji $\tilde{R} = 1 + K$ wydaje się być eleganckim sposobem uproszczenia równania A–D, to należy pamiętać, że uproszczona postać równania [5a] została uzyskana przy założeniu równowagi pomiędzy makroskopowymi (a więc uśrednionymi) stężeniami danej substancji w strumieniu wody oraz na szkieletce skalnym. Tymczasem w określonych sytuacjach hydrogeochemicznych równowaga w skali makroskopowej może nie zachodzić. Uważne wyprowadzanie makroskopowego równania transportu, polegające na uśrednieniu *mikroskopowego równania adwekcji-dyfuzji* z odpowiednim warunkiem brzegowym reprezentującym proces sorpcji-desorpcji (Hassanizadeh, 2001) prowadzi do wskazania kryterium wyboru właściwego modelu członu źródłowo-upustowego w makroskopowym równaniu A–D. Przytaczając wywód Hassanizadeha (2001) *in extenso*, ewolucję wewnątrzporowego stężenia i-tej substancji w skali mikroskopowej można opisać za pomocą następującego *równania adwekcji-dyfuzji*:

$$\frac{\partial c^i}{\partial t} = -\nabla \cdot (c^i \mathbf{v} + \mathbf{j}^i) + r^i \quad [6]$$

gdzie:

- c^i – rozkład stężenia i-tej substancji w wodzie w przestrzeni poru, [kg subst/m³ H₂O],
- \mathbf{v} – pole prędkości wody w przestrzeni poru, [m/s],
- r^i – człon źródłowo-upustowy i-tej substancji w przestrzeni poru związany z występowaniem reakcji chemicznych w wodzie, [kg subst/m³ H₂O/s],
- $\mathbf{j}^i = -D_0^i \nabla c^i$ – strumień dyfuzyjny i-tej substancji rozpuszczonej w wodzie w przestrzeni poru (*wzór Ficka*), [kg subst/m²/s],
- D_0^i – współczynnik dyfuzji i-tej substancji w wodzie, [m²/s].

Równanie [6] posiada jednoznaczne rozwiązanie, gdy:

– określony jest *warunek początkowy*

$$c^i(x, y, z, 0) = c_0^i(x, y, z) \quad [6a]$$

– na granicy cieczy z fazą stałą (ziarnami gruntu) określony jest *warunek brzegowy*

$$\frac{\partial s^i}{\partial t} = (c^i \mathbf{v} + \mathbf{j}^i) \cdot \mathbf{n} \Big|_S \quad [6b]$$

gdzie:

- \mathbf{n} – wektor normalny skierowany „na zewnątrz” cieczy (tj. do wnętrza ciała stałego),
- s^i – gęstość powierzchniowa i-tej substancji zasorbowanej na powierzchni ciała stałego S, [kg/m² pow.c.st.].

Warunek brzegowy [6b] jest niedookreślony, gdyż nieznane jest stężenie i-tej substancji na powierzchni ciała stałego. Domknięcie układu równań uzyskuje się poprzez założenie równowagi potencjału chemicznego pomiędzy fazą stałą i cieczą na granicy faz, tj.

$$s^i = k_D^i c^i \Big|_S \quad [7]$$

gdzie:

- k_D^i – mikroskopowy współczynnik rozdziału, [m].

Przejdźcie od *skali poru* do *skali próbki*, polegające na uśrednieniu wielkości mikroskopowych po REV (ang. *Reference Elementary Volume*), prowadzi do zastąpienia ich przez odpowiednie wielkości makroskopowe, a uśrednianie równania adwekcji-dyfuzji [6] po REV prowadzi do równania

A–D w skali makroskopowej (Bear i in., 1987; Hassanizadeh, 2001):

$$\frac{\partial nC^i}{\partial t} + \nabla \cdot (C^i n \mathbf{v}_p) + \nabla \cdot (n \mathbf{J}^i) = nR^i - \tilde{U}^i \quad [8]$$

gdzie:

$\mathbf{v}_p = \bar{\mathbf{v}}, R^i = \bar{r}^i$ – prędkość porowa oraz człon źródłowo-upustowy (wydatek reakcji chemicznych, jakim podlegają cząsteczki i-tego typu, powstałe jako wynik uśredniania po REV odpowiednich wielkości mikroskopowych),

$C^i = \bar{c}^i, \mathbf{J}^i = \bar{\mathbf{j}}^i$ – stężenie cząsteczek (jonów) i-tego rodzaju oraz strumień dyspersji hydrodynamicznej cząsteczek (jonów) i-tego rodzaju w wodzie, powstałe jako wynik uśredniania po REV odpowiednich wielkości mikroskopowych,

$\tilde{U}^i = \frac{\partial(1-n)\rho^s \bar{s}^i}{\partial t}$ – człon upustowy reprezentujący ubytek masy

i-tej substancji ze strumienia cieczy na jednostkę czasu na jednostkę objętości ośrodka porowatego w wyniku sorpcji; jest on równy przyrostowi masy tej substancji na powierzchni ciała stałego na jednostkę czasu na jednostkę objętości ośrodka porowatego.

W klasycznym podejściu w tym momencie rozważań zakłada się, że na granicy ciecz–ciało stałe występuje stan równowagi (makroskopowej), tj. że dla wielkości uśrednionych obowiązuje liniowa zależność pomiędzy stężeniami w wodzie i na powierzchni ciała stałego, tj.:

$$\bar{s}^i = \tilde{k}_D^i C^i \Big|_s \quad [8a]$$

gdzie:

\tilde{k}_D^i – współczynnik rozdziału Henry’ego,
[m³ H₂O/kg c.st.],

\bar{s}^i – uśrednione stężenie cząsteczek i-tego rodzaju na powierzchni ziaren przeliczone na kg ciała stałego, [kg/kg c.st].

Podstawiając wzór [8a] do równania [8], otrzymuje się klasyczną postać równania A–D ze współczynnikiem retardacji:

$$\frac{\partial(1+K^i)C^i}{\partial t} = \text{div} \left(\underline{D}_h^* \text{grad } C^i \right) - \text{div} \left(C^i \mathbf{v}_p \right) + R^i \quad [5c]$$

gdzie:

$K^i = (1-n)\rho^s \tilde{k}_d^i / n$ – bezwymiarowy współczynnik rozdziału i-tej substancji pomiędzy fazą ciekłą i stałą, [–],
 ρ^s – masa właściwa ziaren skały, [kg c.st/m³ c.st].

Aby uniknąć mało zasadnego założenia o makroskopowej równowadze procesu sorpcji–desorpcji, reprezentowanej przez wzór [8a], Hassanizadeh (2001) przyjmuje cztery inne założenia fizycznie bardziej uzasadnione:

- granica faz nie przesuwa się;
- składowa normalna mikroskopowego pola prędkości wody na granicy faz jest równa zero;
- składową normalną gradientu stężenia cząstek i-tego rodzaju na granicy faz można przybliżyć następującym wzorem:

$$\frac{\partial c^i}{\partial n} \Big|_{A,fs} = \left(c^i \Big|_s - c^i \Big|_{cp} \right) / d_0 \quad [9]$$

gdzie:

$c^i \Big|_{cp}$ – stężenie i-tej substancji w środku (centrum) poru, [kg/m³ H₂O],
 d_0 – średnica poru, [m].

- związek stężenia i-tej substancji w środku poru ze stężeniem średnim C^i opisuje zależność:

$$c^i \Big|_{cp} = f(C^i) \quad [10]$$

Gdy założenia a–d są spełnione, wówczas człon upustowy związany z sorpcją daje się przedstawić dwojako:

$$\frac{\partial(1-n)\rho^s \bar{s}^i}{\partial t} = \tilde{U}^i = \kappa \rho^s \left[K_D^i f(C^i) - \bar{s}^i \right] \quad [11]$$

gdzie:

$$\kappa = \frac{D_0^i(1-n)}{k_D^i d_0} \text{ stała czasowa, [1/s],} \quad [11a]$$

$$K_D = \frac{Sk_D^i}{(1-n)\rho^s} \text{ – makroskopowy współczynnik rozdziału, [m}^3\text{/kg],} \quad [11b]$$

$$S = \frac{1}{V} \int_{A,fs} dA \text{ – powierzchnia właściwa ośrodka porowatego, [m}^2\text{/m}^3\text{]} \quad [11c]$$

a równanie A–D przyjmuje ogólną postać:

$$\frac{\partial nC^i}{\partial t} + \nabla \cdot (nC^i \mathbf{v}_p) + \nabla \cdot (n \mathbf{J}^i) = nR^i - \kappa \rho \left[K_D^i f(C^i) - \bar{s}^i \right] \quad [5d]$$

Równanie [11], opisujące dynamikę zmian masy i-tej substancji zaadsorbowanej na powierzchni ciała stałego ma postać (nieliniowego) równania reakcji pierwszorzędowej. Szybkość tego procesu charakteryzuje stała czasowa κ . Stała ta ma prostą interpretację fizyczną: jest ona stosunkiem strumienia dyfuzyjnego D_{oc}/d_0 do masy i-tej substancji adsorbowanej na jednostkę powierzchni ciała stałego $k_D^i c_o / (1-n)$, gdzie c_o – różnica stężeń w środku poru i na

granicy faz. Im mniejszy jest współczynnik dyfuzji, tym stała κ jest mniejsza, charakterystyczny czas κ^{-1} większy, a dynamika procesu sorpcji zbliża się do postaci reakcji pierwszorzędowej.

Z powyższych rozważań wynika, że:

- (i) w ogólnym przypadku rozwiązywanie równania A–D w postaci [5d] wymaga *jednoczesnego* rozwiązywania równania [11] wraz z odpowiednimi warunkami początkowymi oraz (makroskopowymi) warunkami brzegowymi;
- (ii) zostało wykazane, że nawet wówczas gdy proces adsorpcji na poziomie mikroskopowym jest opisany izotermą liniową (równowagową), to na poziomie równania makroskopowego proces sorpcji ma, w ogólnym przypadku, charakter reakcji pierwszorzędowej;
- (iii) gdy dynamikę procesu sorpcji cechuje bardzo krótki czas charakterystyczny κ^{-1} (co ma miejsce, gdy d_o przyjmuje bardzo małe wartości lub gdy wartości D_o są duże), następuje szybkie wyrównanie stężeń wewnątrz poru, a proces sorpcji–desorpcji staje się bliższy stanowi równowagi (na poziomie makroskopowym). W granicy, gdy κ^{-1} dąży do zera (κ zmierza do nieskończoności), jedynym sposobem otrzymania *skończonej* wartości

członu upustowego \tilde{U}^i jest przyjęcie, że zachodzi równoważność na poziomie makroskopowym, tj. że

$$K_D^i f(C^i) - \bar{s}^i = 0 \quad [12]$$

- (iv) aby ocenić, w jakim stopniu człon upustowy w makroskopowym równaniu transportu i-tej substancji w ośrodku porowatym [5d] jest bliższy dynamice reakcji równowagowej lub nierównowagowej, Hassanizadeh (2001) postuluje wprowadzenie *liczby kryterialnej*:

$$\sigma_D = \frac{\rho^s v_p K_D^i}{SD_0^i} \quad [13]$$

Liczba kryterialna σ_D jest stosunkiem czasu charakterystycznego członu reakcji pierwszorzędowej κ^{-1} do czasu retencji i-tej substancji w porze d_o/v . Umożliwia ona podjęcie decyzji wyboru rodzaju członu upustowego reprezentującego proces sorpcji w makroskopowym równaniu A–D:

gdy $\sigma_D \geq 1$ – wówczas ważny jest czynnik kinetyczny, a człon upustowy należy opisywać jak reakcję pierwszorzędową;

gdy $\sigma_D \leq 1$ – wówczas wolno stosować klasyczny model reakcji równowagowej.

PRZYKŁAD – WYBÓR TYPU ADSORPCYJNEGO CZŁONU UPUSTOWEGO

Powyższe kryterium posłużyło do podjęcia decyzji dotyczącej wyboru typu członu upustowego w pewnym eksperymencie laboratoryjnym, w którym substancją transportowaną w strumieniu wody była *rodamina*, ($r^j = 0$; Arniszewski, 2001). Dane eksperymentalne:

- masa właściwa ziaren ośrodka gruntowego $\rho^s = 2630 \text{ kg/m}^3$
- współczynnik porowatości $n = 0,37$
- współczynnik dyfuzji molekularnej (dla 10°C) $D_o = 0,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

- prędkość porowa $v_p = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$
- powierzchnia właściwa ziaren $S = 7600 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- makroskopowy współczynnik rozdziálu $K_D = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$

Wartość liczby kryterialnej $\sigma_D = \frac{\rho^s v_p K_D}{SD_0} = 291 > 1$

oznacza, że człon upustowy w równaniu A–D należy opisywać jako reakcję pierwszorzędową.

REAKCJE CHEMICZNE W STRUMIENIU WÓD PODZIEMNYCH

Współczesne modele transportu substancji podlegających reakcjom chemicznym w strumieniu wód podziemnych, np. FEFLOW (Diersch, 1999), mają rozbudowane możliwości w zakresie modelowania odwracalnych i nieodwracalnych reakcji chemicznych w systemach obejmujących jeden lub wiele rodzajów cząstek (jonów), na przykład:

- (i) reakcje wymiany jonowej $\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightleftharpoons \mathbf{C} + \mathbf{D}$
- (ii) reakcje pierwszego rzędu $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{P}$,
- (iii) reakcje następcze $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$,
- (iv) reakcje biochemiczne typu Michaelisa–Menten



- (v) reakcje odwracalne $\sum_{i=1}^{P_m} v_m^i \mathbf{A} \xrightleftharpoons{\vec{K}} \sum_{i=P_m+1}^N v_m^i \mathbf{A}^i$,

($m = 1, \dots, M$)

gdzie:

v_m^i – stała stechiometryczna cząsteczek i-tego rodzaju w m-tej reakcji,

M – liczba rozpatrywanych reakcji.

Opis transportu N substancji podlegających reakcjom chemicznym oraz procesom fizykochemicznym przyjmuje postać układu równań z członami źródłowo-upustowymi rozseparowanymi na część adsorpcyjną i reakcyjną:

$$\frac{\partial nC^i}{\partial t} + \nabla \cdot (nC^i \mathbf{v}_p) + \nabla \cdot (n\mathbf{J}^i) = nR^i - \tilde{U}^i, \quad (i = 1, \dots, N), \quad [5e]$$

gdzie (Diersch, 1991; Atkins, 1994):

$$R^i = \sum_{m=1}^{m=M} \nu_m^i r_m, \quad (i = 1, \dots, N) \quad [14]$$

r_m – szybkość m -tej reakcji, [$\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$].

Szybkość reakcji zależy na ogół nieliniowo od stężeń cząsteczek (jonów) biorących w nich udział, tj.

$$r_m = r_m(C^1, C^2, \dots, C^N), \quad (m = 1, \dots, M) \quad [15]$$

Ostatecznie transport substancji reagujących chemicznie w strumieniu wód podziemnych i sorbujących się na ziarnach skały opisywany jest w skali makroskopowej za pomocą układu nieliniowych i sprzężonych równań różniczkowych w postaci:

$$\begin{aligned} \frac{\partial nC^i}{\partial t} + \nabla \cdot (nC^i \mathbf{v}_p) + \nabla \cdot (n\mathbf{J}^i) = & \quad [5f] \\ = nR^i(v_1^i, v_2^i, \dots, v_M^i; C^1, C^2, \dots, C^N) - \tilde{U}^i, & \quad (i = 1, \dots, N) \end{aligned}$$

By uzyskać rozwiązanie układu równań [5f], niezbędne jest:

- określenie warunku początkowego,
- sformułowanie odpowiednich *warunków brzegowych*,
- określenie stałych stechiometrycznych występujących w równaniu [14],
- określenie stałych kinetyki reakcji oraz rzędu reakcji w równaniach kinetyki [15], tj. wyznaczenie zależności szybkości reakcji od stężeń cząsteczek C^1, C^2, \dots, C^N w strumieniu wody.

PROBLEMY (NIE DO KOŃCA) ROZWIĄZANE

Modelowanie transportu substancji podlegających reakcjom chemicznym w strumieniu wody w skałach porowych lub szczelinowych jest obecnie najpoważniejszym wyzwaniem naukowym, przed jakim stoi hydrogeologia.

Zasadniczym problemem, na jaki natrafiamy próbując rozwiązać układ równań [5f], jest *problem skały*. Przykład przejścia ze skały mikroskopowej do skały makroskopowej wyraźnie wskazuje, że proces fizykochemiczny (proces sorpcji-desorpcji), będący w skały mikroskopowej w stanie równowagi, w pewnych sytuacjach musi być opisywany w skali makroskopowej jako reakcja pierwszego rzędu. Podobna sytuacja powstaje, gdy rozważane są reakcje w chemiczne. Przejście do skały wyższej powoduje, że opis reakcji chemicznej w tej skały wymaga rozważania kinetyki reakcji wyższych rzędów, mimo iż w skały niższej panowała równowaga geochemiczna. Powodem może być występowanie w skały niższej silnego sprzężenia pomiędzy procesem transportu w ośrodkach niejednorodnych a parametrami wyznaczającymi stan równowagi chemicznej. Powstaje zjawisko tzw. *pseudokinetyki* reakcji chemicznych (Binning i in., 2006). Naturalnie, przejście do skały jeszcze wyższych (mezo- oraz megaskali) rodzi podobne problemy i wciąż zalicza się do grupy problemów nierozwiązanych. W wielu ośrodkach badawczych rozwijane są badania dotyczące zagadnień skały (Hassanizadeh, 2001; Lichtner i in., 2007). Większość badaczy uważa, że *zagadnienie skały jest fundamentalne* i jego rozwiązanie *nie* leży w zwiększaniu mocy obliczeniowych komputerów (McLaughlin, 2008) ani w dokładności stosowanych metod numerycznych (Lichtner i in., 2007). Obecnie

obydwa narzędzia umożliwiają efektywne rozwiązywanie równania transportu [5f] dla setek reakcji chemicznych w skomplikowanych strumieniach wody przemieszczającej się w niejednorodnych skałach i w obecności skomplikowanych źródeł zanieczyszczeń. Wciąż jeszcze szereg problemów teoretycznych dotyczących przejścia do wyższych skał (ang. *upscaling*) nie zostało pomyślnie rozwiązanych. Pewną nadzieję stwarza podejście będące obecnie przedmiotem intensywnych badań teoretycznych – jest nim „*modelowanie multiskalowe*”, tj. takie, w którym transport reagujących cząsteczek rozważa się jednocześnie w wielu skałach (Steffel i in., 2005; Lichtner i in., 2007).

Kolejnym poważnym problemem jest fakt zauważony przez Saaltinka i Carrerę (2006), że dla pewnych zespołów parametrów charakteryzujących reakcje chemiczne *rozwiązania* układu nieliniowych i sprzężonych równań [5f] *mogą być niejednoznaczne* albo nawet *nie istnieć*. Choć możliwość taka jest teoretycznie znana, to „pojawienie się” takich zespołów wartości parametrów reakcji chemicznych może powodować występowanie trudnych do opanowania efektów obliczeniowych albo uzyskanie wyników obliczeń, które nie dają się interpretować fizycznie. Sytuacje takie mogą wystąpić na przykład podczas konstruowania modelu numerycznego – uśrednianie po elemencie skończonym parametrów członu źródłowo-upustowego reprezentującego reakcje chemiczne może prowadzić do „przejścia” modelu (jego parametrów) do obszaru, w którym równania transportu (ich numeryczna aproksymacja) nie posiadają rozwiązań lub ich rozwiązania nie są jednoznaczne.

Trzecim problemem związanym z transportem substancji reagujących chemicznie w strumieniu wody w skałach jest *zagadnienie niepewności* dotyczącej niejednorodności składu chemicznego ośrodka skalnego. Rodzaj skały, jej skład mineralny decyduje o chemizmie przepływającej przez skałę wody nie tylko w skali zbiorników wód podziemnych, ale także lokalnie. Tartakovsky i Winter (2008) nazywają takie sytuacje „lokalnymi środowiskami”, mając na myśli lokalnie ukształtowany chemizm wody naśladujący niejednorodność

składu mineralogicznego skał. Poszukują oni, podobnie jak wielu innych badaczy, np. Gelhar i Axness (1983), rozwiązania zagadnienia niepewności poprzez rozważanie stochastycznych modeli transportu i zauważają, że aczkolwiek modele te nie rozwiązują problemu skali przy formułowaniu równania transportu ani też problemu niejednoznaczności rozwiązań równania A–D, to ich mocną stroną jest naturalny sposób *szacowania niepewności rozwiązań* zagadnienia transportu, jakie uzyskujemy dzięki modelowaniu.

LITERATURA

- ANISZEWSKI A., 2001 – Modelowanie migracji zanieczyszczeń w gruncie z uwzględnieniem procesu adsorpcji. *Pr. Nauk. PSzc.*, 559.
- ATKINS P.W., 1994 – Physical chemistry. 5th edition. Oxford University Press, Oxford.
- BEAR J., VERRUIJT A., 1987 – Modeling groundwater flow and pollution. D. Reidel Publ., Dordrecht.
- BINNING P.J., CELIA M.A., LI LI, 2006 – Pseudo kinetics arising from the upscaling of equilibrium. Proceedings of CMWR XVI: 17–18. Copenhagen.
- DIERSCH H.-J.G., 1991 – Modeling and numerical simulation of geohydrodynamic transport processes (in German). Reprint. WASY Ltd. Berlin.
- DIERSCH H.-J.G., 1999 – Interactive, graphics-based finite-element simulation system FEFLOW for modeling groundwater flow, contaminant mass and heat transport processes. User's Manual Release 4.8, November, WASY, Berlin.
- FURBISH D.J., 1997 – Fluid physics in geology. Oxford University Press, New York.
- GELHAR L.W., AXNESS C.L., 1983 – Three dimensional stochastic analysis of macro dispersion in aquifers. Prentice-hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- HASSANIZADEH S.M., 2001 – Upscaling equations of solute transport and biodegradation in porous media. Report EC-project ENV4-CT97-0457. Hydrology and Ecology Section, Department of Water Management, Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Delft University of Technology.
- McLAUGHIN J.D., 2008 – Parallel processing of reactive transport models using OPENMP. PhD thesis, Brigham Young University.
- LICHTNER P., HAMMOND G., TRAN M.R., 2007 – Modeling reactive flows in porous media. Proceedings of NSCC Users meeting: 1–18. Nova Scotia Community College, Halifax.
- MAŁECKI J.J., NAWALANY M., WITCZAK S., GRUSZCZYŃSKI T., 2006 – Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska, poradnik metodyczny. Uniwersytet Warszawski, Warszawa.
- SAALTINK M.W., CARRERA J., 2006 – Reactive transport models without mathematical solution. Proceedings of CMWR XVI: 1–7. Copenhagen.
- STEFFEL C.I., DePAOLO D.J., LICHTNER P.C., 2005 – Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, **240**, 3–4: 539–558.
- TARTAKOVSKY D.M., WINTER C.L., 2008 – Uncertain future of hydrogeology. *Journal of Hydrologic Engineering*, ASCE, **13**, 1: 37–39.