

Wyniki badań zawartości tlenu i dwutlenku węgla w wodach podziemnych ujmowanych podczas próbnym pompowań na terenie stacji badawczej przy Wydziale Geologii UW

Dorota Pawlicka*

The study of dissolved oxygen and carbon dioxide in Quaternary and Oligocene groundwaters withdrawn during pumping tests, Scientific Station of the Faculty of Geology, the University of Warsaw. *Prz. Geol.*, 49: 1089–1095.

S u m m a r y. The study was conducted at the Scientific Station for Environmental Protection and Studies of Anthropogenic Impacts on Groundwaters, located next to the Faculty of Geology, the University of Warsaw (in Warsaw). The groundwaters from two monitoring wells supplied by Quaternary and Oligocene aquifers were examined during 3-day pumping tests. The results of the chemical composition of groundwaters and the content of dissolved oxygen and carbon dioxide are presented. The water derived from the Quaternary aquifer belongs to $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Ca}$ chemical class, whereas that from Oligocene aquifer – to $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$ chemical class. A considerable amount of dissolved oxygen was found out only at the beginning of pumping tests. The following species of carbon dioxide were examined: hydrocarbonate, carbonate, free and aggressive CO_2 . The distribution of free, hydrocarbonate and carbonate CO_2 appears to be a function of the pH values. At pH of 7, approximately 95% of total dissolved CO_2 is represented by hydrocarbonate ions, whereas only 5% seems to be free carbon dioxide. The saturation index for calcite has also been calculated using the computer program PCWAT-4. Its value was estimated at $-1,223$ for water derived from Quaternary aquifer and at $-0,513$ for water from Oligocene aquifer.

Key words: dissolved oxygen, carbon dioxide, pumping test, aquifer

Stacja badawcza „Ochrony środowiska i wpływów antropogenicznych na wody podziemne” zlokalizowana jest przy gmachu Wydziału Geologii UW, w pobliżu skrzyżowania al. Żwirki i Wigury z ul. Banacha w Warszawie (ryc. 1).

Na terenie stacji, poza parametrami klimatycznymi, chemizmem wód przesiąkowych i podziemnych, są prowadzone pomiary stanów zwierciadła wód podziemnych w dwóch piezometrach i studniach wierconych ujmujących czwartorzędowy oraz oligoceński poziom wodonośny. Dzięki zastosowaniu automatycznej aparatury pomiarowej, stacja dysponuje bogatym zakresem obserwacji monitoringowych. Badania dotyczące jakości atmosfery, chemizmu wód opadowych, podglebowych i podziemnych w rejonie stacji zapoczątkowali: Małecka i in. (1993). Ponadto są wykonywane badania eksperymentalne nad wzrostem zawartości żelaza podczas trwania eksploatacji poziomu oligoceńskiego. W tym celu były prowadzone obserwacje kształtowania się zawartości żelaza w czasie trzystopniowych pompowań badawczych otworu. (Małecka & Wójcik, 1999).

Podczas pompowania studni wykonywanego w dn. 12–15.04.2000 zakres badań wzbogacono o pomiary wybranych gazów (tlenu i dwutlenku węgla występującego w różnych formach), a ponadto w dn. 8–11.09.2000 analogiczne badania wykonano dla wód z poziomu czwartorzędowego. Rozszerzony zakres pomiarów pozwolił na wnikliwą ocenę warunków fizykochemicznych wpływających na ogólny skład jonowy wody i formy w jakich występują dane pierwiastki. Oprócz tlenu, uwagę skupiono na dwutlenku węgla, który uczestniczy w równowadze węglanowej, uważanej za podstawowy stan równowagi warunkujący chemizm słabo zmineralizowanych wód wodorowęglanowych, czyli takich, jakie zostały podane badaniu (Macioszczyk, 1987).

Budowa geologiczna i charakterystyka ujmowanych warstw wodonośnych

Na terenie omawianej stacji badawczej profil litologiczny do 269 m jest reprezentowany przez klastyczne utwory czwartorzędu i trzeciorzędu. W niniejszych rozważaniach największe znaczenie będzie miała litologia i warunki hydrogeologiczne omawianych poziomów wodonośnych: czwartorzędowego i oligoceńskiego.

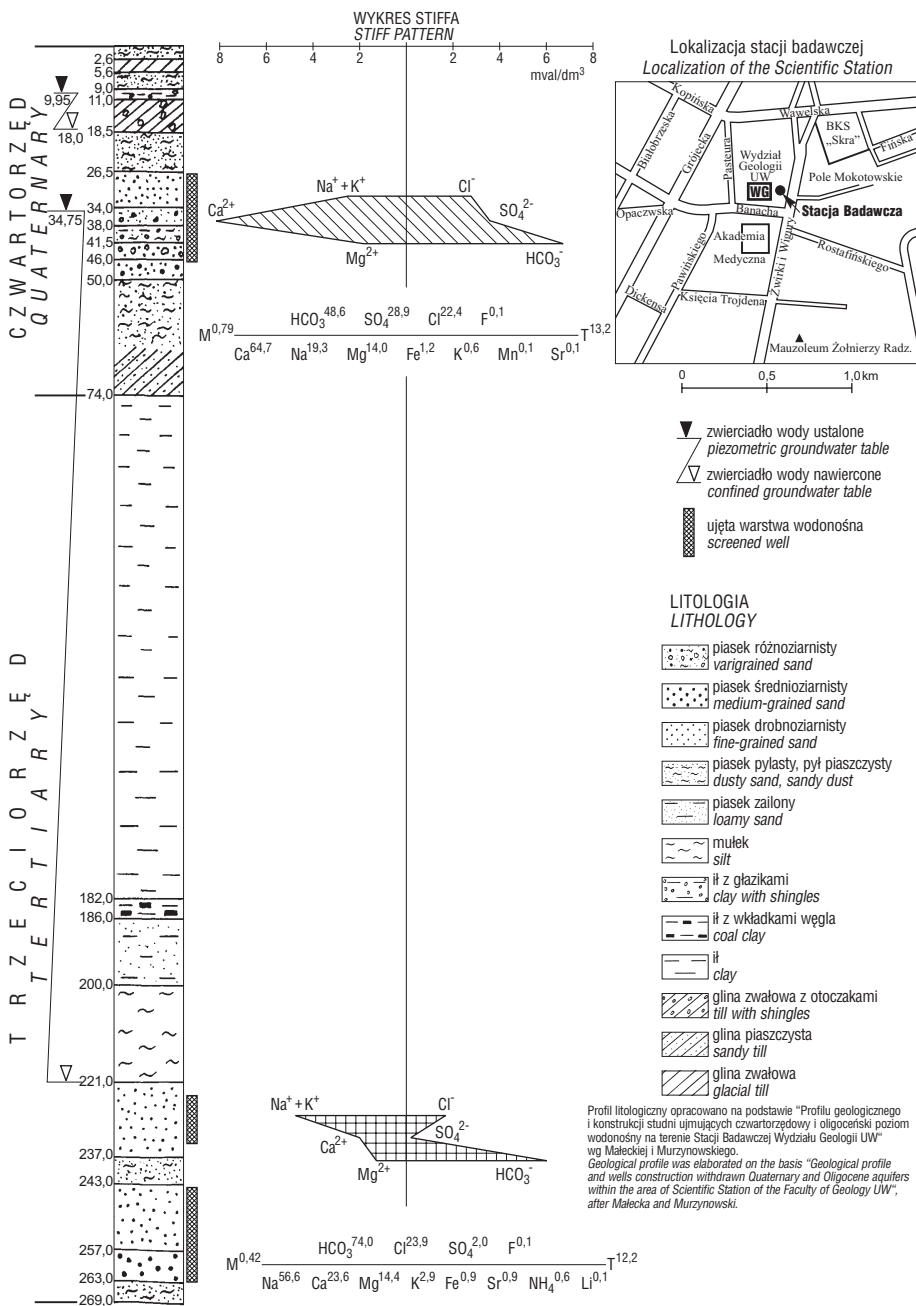
Poziom czwartorzędowy jest ujmowany od 26 do 46 m. W tym przedziale głębokości jest zbudowany z piasków drobno- oraz różnoziarnistych, miejscami zawierających domieszki żwirów. Naturalną ochronę przed przenikaniem zanieczyszczeń z powierzchni terenu stanowią w tym obszarze dwie, niezbyt mięsze warstwy glin zwałowych (ryc. 1). Poziom oligoceński został ujęty w przedziale głębokości od 225 do 263 m i jest zbudowany z drobno i średnioziarnistych piasków z glaukonitem o zielonkawoszarej barwie. Poziom ten izolowany jest od powierzchni ponad 100 m warstwą ilów plioceńskich, stanowiących naturalną barierę przed przenikaniem zanieczyszczeń (ryc. 1).

Metodyka wykonywania pomiarów i poboru próbek do analizy laboratoryjnej

Badania składu fizyczno-chemicznego wód poziomu czwartorzędowego i oligoceńskiego prowadzono w ciągu trzech dób, podczas pompowań badawczych otworów. Woda z poziomu czwartorzędowego była pompowana z wydajnością, kolejno: 4, 8 i 12 m³/h, po 24 godziny na każdym poziomie dynamicznym. Podczas pompowania studni oligoceńskiej wydajność była wyższa i odpowiednio wynosiła: 10, 20 i 30 m³/h.

W celu zminimalizowania kontaktu wody z powietrzem atmosferycznym została zainstalowana cela przepływowa do pomiarów ciągłych, co dodatkowo dało możliwość nieprzerwanego monitorowania zawartości tlenu i prowadzenia pomiarów wskaźnikowych: temperatury wody, jej odczynu, potencjału utleniająco-redukcyjnego, oraz przewodności elektrolitycznej właściwej. Jednocze-

*Wydział Geologii UW, ul. Żwirki i Wigury, 93, 02-089 Warszawa



Ryc. 1. Chemizm wód podziemnych badanych poziomów wodonośnych na tle syntetycznego profilu geologicznego

Fig. 1. Chemical composition of groundwaters in examined aquifers against simplified geological profile

śnie wykonywano miareczkowe badania zawartości wolnego dwutlenku węgla w wodzie.

Pierwszy pomiar powyższych parametrów wykonano bezpośrednio po włączeniu pompy, zaś kolejne w 5 minutowych przedziałach czasowych. Wraz z upływem czasu następowała stabilizacja warunków fizyczno-chemicznych, dlatego pomiary prowadzono w odpowiednio dłuższych odcinkach czasowych (co 10, 15, 30 minut, następnie: 1, 2, 3, 6 godziny). Po zmianie stopnia pompowania zwiększano częstotliwość wykonywania pomiarów, analogicznie jak po rozpoczęciu.

W czasie trwania doświadczenia, w odpowiednich przedziałach czasowych, pobrano 10 próbek wody do analiz laboratoryjnych. Pierwsza próbka została pobrana zaraz po rozpoczęciu pompowania, następne zaś odpowiednio

po upływie 1, 2, 3 godzin od ustabilizowania się zwierciadła wody. Kolejne próbki pobierano co 12 godzin, aż do zakończenia doświadczenia. Pobór próbek oraz metodyka oznaczeń była zgodna z normą PN-88/C-04632/04 i z „Katalogiem wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania” (Witczak & Adameczyk, 1995).

Analizy laboratoryjne obejmowały oznaczenia podstawowego składu jonowego oraz agresywnego dwutlenku węgla i suchej pozostałości. Ponadto badania rozszerzono o zawartość węgla organicznego i krzemionki oraz skład mikroelementów (Al, As, B, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Li, Mn, Mo, NH₄, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn), ale w granicach oznaczalności metod mieściły się tylko: żelazo, mangan, bar, stront, cynk, bor, lit, jon amonowy, fluorki. Powyższe badania zostały wykonane w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG.

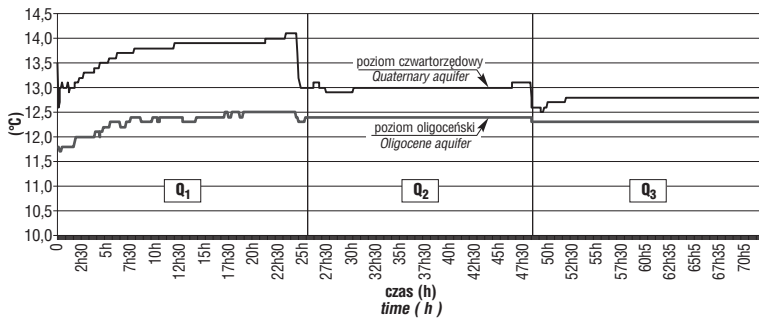
Uzyskane wyniki badań

W czasie trwania doświadczenia wykonywano pomiary temperatury wody na wpływie. Z pomiarów tych wynika, iż wyższą temperaturą charakteryzuje się woda poziomu czwartorzędowego. Ponadto stwierdzono następującą prawidłowość dla obu poziomów wodonośnych. Na pierwszym stopniu pompowania, temperatura stopniowo wzrastała od 12,6 do 14,1°C w poziomie czwartorzędowym i od 11,7 do 12,5°C w poziomie oligoceńskim i osiągała najwyższe amplitudy. Po zmianie kolejnych stopni dynamicznych

temperatura wody gwałtownie spadała utrzymując stabilną wartość (ryc. 2). W końcowej fazie pompowania wyniosła ona 12,8°C w przypadku poziomu czwartorzędowego i 12,3°C dla oligoceńskiego.

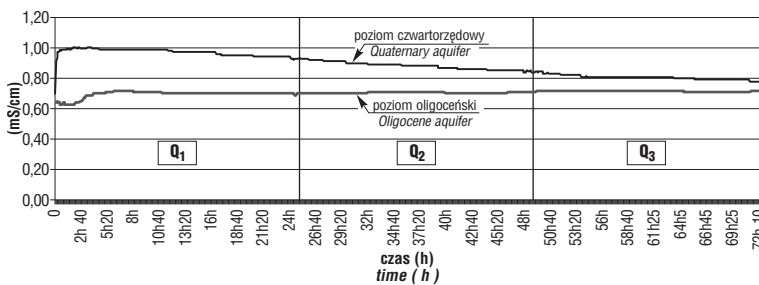
Ogólnie wyższe amplitudy temperatury zaobserwowano w wodach z poziomu czwartorzędowego. Na pierwszym stopniu pompowania wynosiła ona 1,5°C, na ostatnim zaś 0,3°C. W przypadku poziomu oligoceńskiego najwyższa amplituda wyniosła 0,9°C, a najniższa osiągnęła wartość zerową. Pośrednie wartości amplitud przypadały na drugi stopień pompowania (tab. 1).

Następnym analizowanym parametrem jest przewodność elektrolityczna właściwa. Wyższymi wartościami charakteryzują się wody z utworów czwartorzędowych, które średnio osiągają 0,91 mS/cm i wykazują tendencję



Ryc. 2. Porównanie zmian temperatury wody z poziomu czwartorzędowego i oligoceńskiego w czasie próbných pompowań

Fig. 2. Comparison of changes in water temperature from Quaternary and Oligocene aquifers during pumping tests



Ryc. 3. Porównanie zmian przewodności elektrolitycznej właściwej w wodach z poziomu czwartorzędowego i oligoceńskiego w czasie próbných pompowań

Fig. 3. Comparison of changes in electrical conductivity of waters from Quaternary and Oligocene aquifers during pumping tests

spadku wartości w czasie pompowania od 1,00 mS/cm do 0,78 mS/cm. W wodach poziomu oligoceńskiego przewodność elektrolityczna właściwa nie wykazywała dużej zmienności, ponadto była znacznie niższa niż w płytszym poziomie, gdyż wynosiła ok. 0,69 mS/cm (ryc. 3). Tendencję tę potwierdzają wyniki badań suchej pozostałości, która w przypadku wód poziomu czwartorzędowego średnio wynosiła 789 mg/dm³, a dla oligoceńskiego 420 mg/dm³.

Potencjał utleniająco-redukcyjny w wodach obu poziomów przyjmował wartości ujemne. Z pomiarów tych ponadto wynika tendencja stopniowego wzrostu wartości Eh w miarę upływu czasu pompowania. W wodach płytszego poziomu odnotowano wyższe wartości tego parametru. Wody z utworów czwartorzędowych charakteryzowały się wartością potencjału utleniająco-redukcyjnego w zakresie od -90 mV na początku eksperymentu do

-46 mV po trzech dobach. W wodach głębszego poziomu natomiast, wartości tego parametru odpowiednio wynosiły od -130 mV do -80 mV (ryc. 4).

Zawartości tlenu w wodach z obu poziomów wykazały tendencję malejącą w czasie pompowania. Szybki spadek ilości tlenu ma miejsce w ciągu 1,5 godziny (poziom czwartorzędowy) i 3 godzin (poziom oligoceński; ryc. 4).

Najbardziej znaczące zmiany w pomiarze potencjału utleniająco-redukcyjnego i zawartości tlenu zaobserwowano na początku pompowania (ryc. 4). Bezpośrednio po rozpoczęciu pompowania niższe ilości tlenu odnotowano w wodach poziomu czwartorzędowego. Po upływie 30 minut zawartość tlenu w wodach obu poziomów była zbliżona i wynosiła 0,80 ÷ 0,90 mg/dm³. Po upływie kolejnych 30 minut w wodach poziomu czwartorzędowego odnotowano wyższe wartości niż w wodach poziomu oligoceńskiego (ryc. 4). Po 1,5 godziny zawartość tlenu w wodach płytszego poziomu wynosiła 0,65 mg/dm³ i już do końca pompowania oscylowała w granicach 0,65 ÷ 0,45 mg/dm³.

W przypadku poziomu oligoceńskiego natomiast zaznaczył się na początku gwałtowny spadek zawartości tlenu z 3,25 mg/dm³ do 0,3 mg/dm³ (po 3 godzinach) i 0,05 mg/dm³ po 11 godzinach. Na drugim stopniu pompowania zawartość tlenu zmalała do 0 i do końca pompowania nie uległa zmianie (ryc. 4).

Z szacunkowych obliczeń wynika, że czas niezbędny do wypompowania wody stagnującej w rurach odpowiednio wynosi: 1,5 godziny dla studni czwartorzędowej i 3 godziny dla oligoceńskiej. Zatem w wodzie, która pochodzi bezpośrednio z czwartorzędowej warstwy wodonośnej ilości tlenu są niewielkie (ok. 0,65 mg/dm³), zaś w oligoceńskiej panują warunki beztlenowe. Jest to fakt decydujący o procesach fizyczno-chemicznych i formach migracji pierwiastków.

Skład jonowy wody opracowano na podstawie 9 analiz, gdyż pierwszą z pobranych próbek pominięto w interpretacji ze względu na duże rozbieżności w porównaniu z wynikami pozostałych analiz. Różnica ta wynika z tego, iż próbka pobrana została bezpośrednio po włączeniu pompy, zatem skład wody został zmieniony wskutek stagnacji w rurach i kontaktu z powietrzem atmosferycznym.

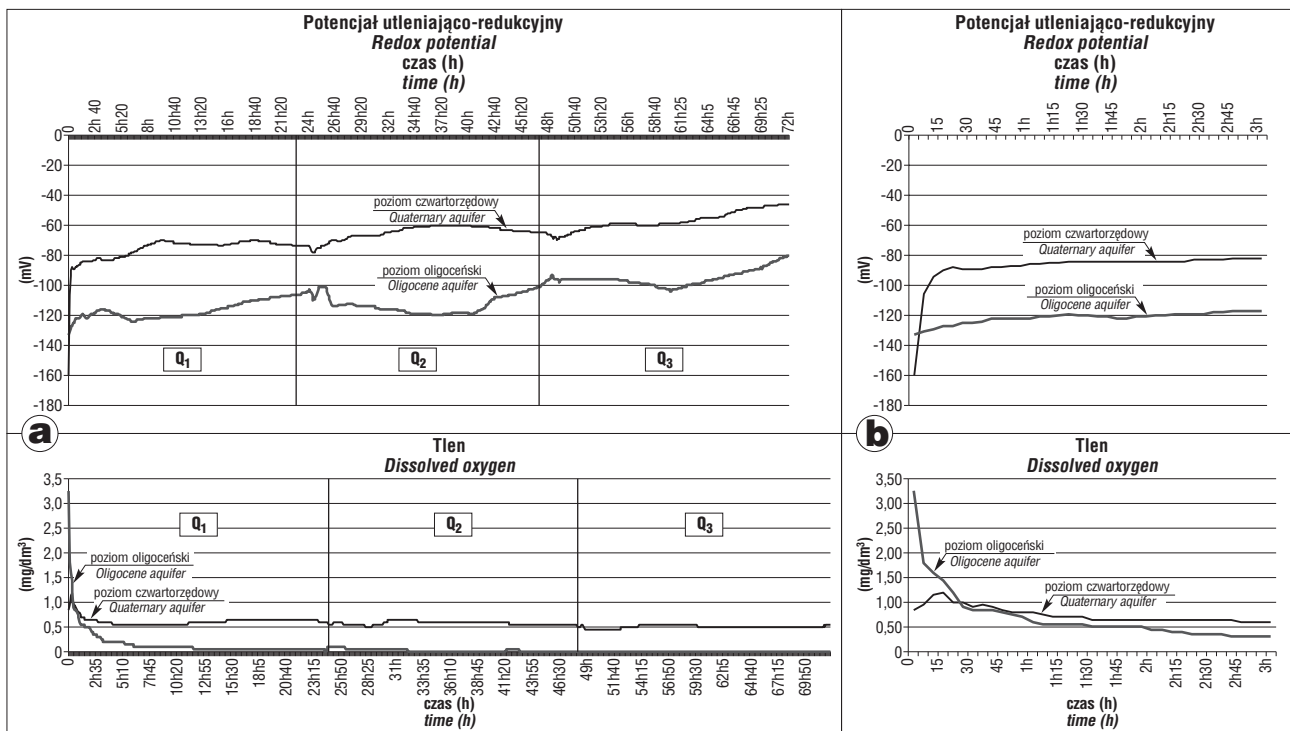
Mimo, iż wody z obu analizowanych poziomów należą do czterojonowych, to reprezentują odmienne typy. Poziom czwartorzędowy jest reprezentowany przez typ HCO₃-SO₄-Cl-Ca, oligoceński natomiast przez typ HCO₃-Cl-Na-Ca (ryc. 1). O stabilności składu chemicznego wody poziomu oligoceńskiego świadczy niemal analogiczny skład analiz z początku lat 90. (Małacka i in., 1993).

W wodach z obu poziomów dominującym anionem są wodorowęglany, których zawartość jest niemal analo-

Tab. 1. Kształtowanie się temperatury wód poziomu czwartorzędowego i oligoceńskiego w czasie próbných pompowań

Table 1. Changes in temperature of Quaternary and Oligocene aquifer waters during pumping tests

Poziom wodonośny		Temperatura wody (°C)		
		I stopień pompowania	II stopień pompowania	III stopień pompowania
czwartorzędowy	min.	12,6	12,8	12,5
	max.	14,1	13,7	12,8
	ampl.	1,5	0,9	0,3
oligoceński	min.	11,7	12,3	12,3
	max.	12,5	12,5	12,3
	ampl.	0,8	0,2	0

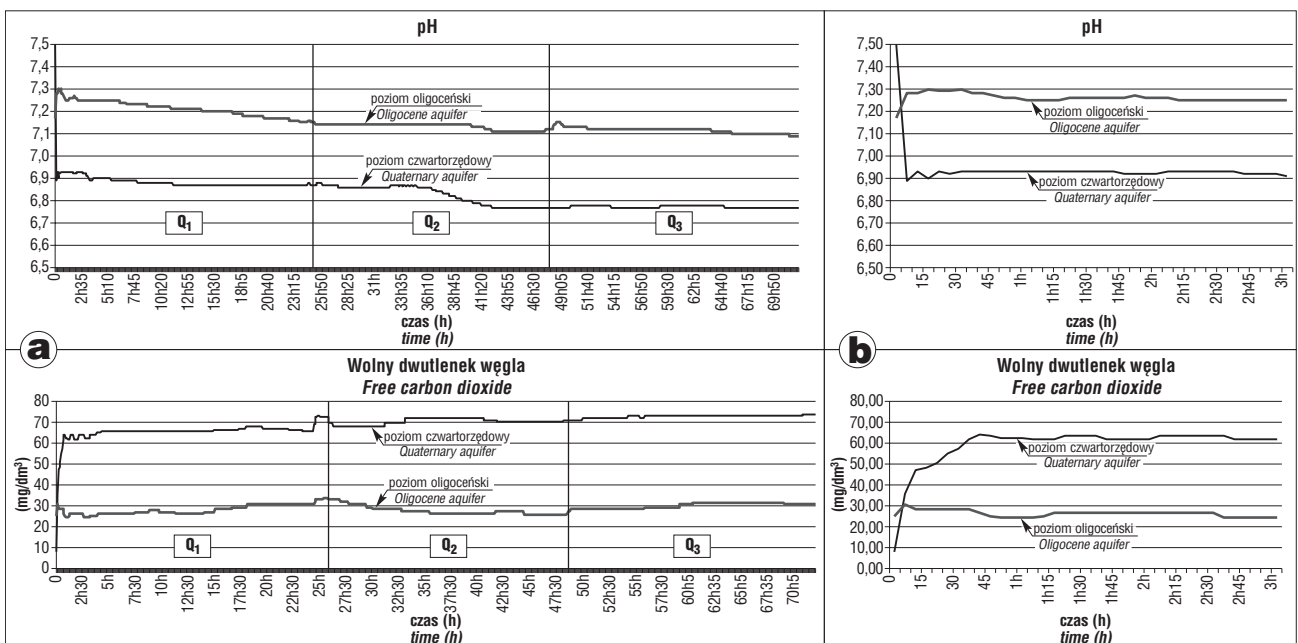


Ryc. 4. Porównanie zmian potencjału utleniająco-redukcyjnego i zawartości tlenu rozpuszczonego w wodach z poziomu czwartorzędowego i oligoceńskiego w czasie: a) próbných pompowań trwających 3 dni, b) pierwszych trzech godzin od chwili rozpoczęcia pompowania

Fig. 4. Comparison of changes in redox potential and content of oxygen dissolved in waters from Quaternary and Oligocene aquifers during: a) 3-day pumping tests, b) first three hours of pumping test

giczna i średnio wynosi ponad 350 mg/dm³. Natomiast dominującym kationem w wodach czwartorzędowych jest wapń, w wodach oligoceńskich zaś sód. Przeważnie, za wyjątkiem sodu, wody czwartorzędowe charakteryzują się wyższą koncentracją pozostałych makroskładników (ryc. 1; tab. 2).

Porównując uśrednione wartości mikroskładników (tab. 2), można stwierdzić, że w wodach z obu poziomów występuje: żelazo, mangan, bar, stront, cynk, bor i fluorki. Ponadto wody z poziomu oligoceńskiego zawierają lit i jon amonowy (tab. 2). W wodach głębszego poziomu stwierdzono również dwukrotnie wyższą zawartość krzemionki



Ryc. 5. Porównanie zmian pH i zawartości wolnego dwutlenku węgla w wodach z poziomu czwartorzędowego i oligoceńskiego w czasie: a) próbných pompowań trwających 3 dni, b) pierwszych trzech godzin od chwili rozpoczęcia pompowania

Fig. 5. Comparison of changes in pH and content of free carbon dioxide in waters from Quaternary and Oligocene aquifers during: a) 3-day pumping tests, b) first three hours of pumping test

Tab. 2. Skład jonowy wód poziomu czwartorzędowego i oligoceńskiego (wartości uśrednione z 9 analiz)
Table 2. Ionic composition of Quaternary and Oligocene aquifer waters (averaged from 9 analyses)

Skład jonowy	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	B ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Sr ²⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺
	mg/dm ³																
wody z poziomu czwartorzędowego	99,18	173	370,66	0,22	0,15	0,02	161,53	21,15	55,2	3,2	4,1	0,35	0,12	0,035	0,215	<0,03	0,07
wody z poziomu oligoceńskiego	66,9	7,89	357,12	0,54	0,26	<0,01	37,0	13,7	102,4	8,8	2,0	0,045	0,027	0,013	2,868	0,04	1,0

W wodach poziomu czwartorzędowego skład mikroelementów oznaczono w jednej próbie pobranej po 3 godzinach od czasu rozpoczęcia pompowania.

Tab. 3. Główne formy występowania składników w wodach poziomu czwartorzędowego i oligoceńskiego określone za pomocą programu PCWAT-4
Table 3. The principal species of constituents in Quaternary and Oligocene aquifer waters determined with PCWAT-4 computer program

Forma występowania	Stężenie molowe (μmol/dm ³)		Aktywność (μmol/dm ³)	
	poziom czwartorzędowy	poziom oligoceński	poziom czwartorzędowy	poziom oligoceński
HCO ₃ ⁻	5622	5832	4972	5301
H ₂ CO ₃ ⁰ (aq)	2301	1373	2311	1377
CO ₃ ²⁻	1,685	2,864	1,030	1,955
CaHCO ₃ ⁺	127,4	34,42	112,4	31,19
CaCO ₃ ⁰ (aq)	3,229	1,619	3,242	1,623
MgHCO ₃ ⁺	27,89	23,36	24,54	21,16
MgCO ₃ ⁰ (aq)	0,3683	0,5617	0,3697	0,5629
NaHCO ₃ ⁺ (aq)	5,945	12,35	5,969	12,38
Na CO ₃ ⁻	0,02439	0,08367	0,02146	0,07582
MnHCO ₃ ⁺	0,5749	0,04193	0,5058	0,03799
SrHCO ₃ ⁺	0,07241	1,280	0,07287	1,164
SrCO ₃ ⁰ (aq)	0,0006807	0,01925	0,0006672	0,01904

(ponad 28 mg/dm³) niż w wodach z poziomu czwartorzędowego.

Odwrotna zależność kształtuje się w przypadku zawartości TOC. Węgiel organiczny, oznaczany jako całkowity węgiel organiczny (TOC), w wodach z poziomu czwartorzędowego występuje średnio w ilości ok. 2,8 mg/dm³, zaś w wodach z poziomu oligoceńskiego zawartość tego składnika jest prawie trzykrotnie niższa.

Analizując zebrane materiały można stwierdzić, że w warunkach redukcyjnych (przy ujemnym potencjale utleniająco-redukcyjnym i braku tlenu) siarka, azot, żelazo i mangan występują głównie w formach beztlenowych. Szczególnie widoczne jest to w przypadku wód oligoceńskich, w których tylko nieznaczna ilość stanowi jon siarczanowy (7,89 mg/dm³). Przypuszczać należy, że związki siarki występują w formach beztlenowych, które nie podlegały badaniu analitycznemu. Podobna tendencja jest zauważalna w przypadku azotu, który jest reprezentowany przez jon amonowy (1,0 mg/dm³), zaś w formie azotanów występuje w ilości mniejszej niż próg oznaczalności metody (czyli poniżej 0,01 mg/dm³) (tab. 2). Wody z poziomu czwartorzędowego, o wyższym potencjale utleniająco-re-

dukcyjnym i minimalnym nasyceniu tlenem, zawierały już niewielkie ilości azotanów, przy dominancie jonu amonowego (tab. 2).

Wnioski z powyższych badań laboratoryjnych potwierdzone zostały modelowaniem hydrogeochemicznym, z którego ponadto wynika, że w zaistniałych warunkach żelazo i mangan występują na drugim stopniu utlenienia.

Najwięcej uwagi poświęcono dwutlenkowi węgla, który według literatury, dzieli się na wolny i związany. Wolny dwutlenek węgla występuje w 99 % w postaci rozpuszczonej (CO₂ aq), zaś 1% stanowi kwas węglowy w formie niezdysonowanej (H₂CO₃). Natomiast związany dwutlenek węgla stanowią jony węglanowe (CO₃²⁻) i wodorowęglanowe (HCO₃⁻) (Appelo & Postma, 1996; Drever, 1982; Fetter, 1994). Agresywny CO₂ jest tym dwutlenkiem węgla, który występuje w ilości większej niż jest wymagana do utrzymania w wodzie równowagi węglanowej. Woda zawierająca agresywny CO₂ przyjmuje ujemne wartości wskaźnika SI i wykazuje właściwości korozyjne w stosunku do ośrodka skalnego, betonu i niektórych metali. W wodach nisko zmineralizowanych, w których nie występują inne wolne kwasy, odczyn wód kształtuje wzajemnie

relacje pomiędzy dwutlenkiem węgla wolnym, wodorowęglanowym i węglanowym (Fetter, 1994). W środowiskach kwaśnych dominuje wolny dwutlenek węgla, w obojętnych wodorowęglanowy, zaś w zasadowych węglanowy.

Badane wody charakteryzują się odczynem w granicach 7, co wskazuje, że ok. 95% dwutlenku węgla występuje w formie wodorowęglanowej, zaś pozostała część przypada na wolny CO₂. W takim zakresie pH dwutlenek węgla w formie węglanów nie występuje i nie stwierdzono go analitycznie. Zależność form występowania dwutlenku węgla od odczynu wód potwierdziły badania laboratoryjne prowadzone przez autorkę. Metodą analityczną wykonała ona oznaczenia zawartości dwutlenku węgla: wolnego, związanego jak również agresywnego. Jak już wspomniano, największy udział w składzie jonowym wód obu poziomów stanowi anion wodorowęglanowy (powyżej 350 mg/dm³) w porównaniu do ilości wolnego CO₂. Fakt ten potwierdza zgodność z zależnością podaną za Fetterem (1994). Modelowanie hydrogeochemiczne za pomocą programu PCWAT-4 również potwierdza, iż najczęstszą formą występowania dwutlenku węgla w badanych wodach jest jon wodorowęglanowy. Tworzy on związki z wapniem, magnezem, manganem, strontem, natomiast nie reaguje z sodem (tab. 3).

Ogólnie ilość wolnego dwutlenku węgla wzrastała z upływem trwania pompowania (ryc. 5). Różnice są wyraźne po zmianie stopnia pompowania, zwłaszcza w poziomie czwartorzędowym. Analizując kształtowanie się zawartości wolnego dwutlenku węgla podczas trwania trzydniowego doświadczenia, można zauważyć, że najbardziej istotne zmiany zachodzą w pierwszych godzinach (ryc. 5).

W wodach z poziomu czwartorzędowego zawartość wolnego CO₂ kształtowała się w granicach od 64 do 72 mg/dm³, za wyjątkiem pierwszej godziny trwania doświadczenia, kiedy ilość wolnego dwutlenku węgla nie przekraczała 10 mg/dm³. Pomierzone wówczas pH wyniosło 7,5.

W wodach z poziomu trzeciorzędowego zaobserwowano mniejsze zróżnicowanie wartości wolnego CO₂, które

generalnie oscylowały w granicach 30 mg/dm³. Na drugim stopniu pompowania zaznaczyła się niewielka tendencja spadkowa zawartości wolnego CO₂, lecz na trzecim stopniu wartości znów wzrastały. Zatem wody z poziomu czwartorzędowego o niższym pH, zawierają większe ilości wolnego CO₂ niż wody z poziomu trzeciorzędowego (ryc. 5).

Wody z obu poziomów były analizowane również pod kątem zawartości agresywnego dwutlenku węgla. W tym celu wykonano badania laboratoryjne polegające na określeniu różnicy w zasadowości wody przed i po dodaniu węglanu wapnia. Zgodnie z normą PN-74/C-04547/03 metodę tę powinno się stosować w przypadku wód o zasadowości powyżej 1 mval/dm³. Warunek ten został spełniony, gdyż w wodach z obu poziomów zasadowość wyniosła ponad 5 mval/dm³. Uzyskane wyniki badań wskazują, iż w chwili rozpoczęcia doświadczenia, wody z obu poziomów nie zawierały agresywnego dwutlenku węgla. Niewielkie jego ilości stwierdzono pod koniec pompowania (tab. 4). Metoda laboratoryjna wykazuje, że w wodach z poziomu czwartorzędowego, agresywny CO₂ pojawił się w ilości 2,37 mg/dm³, po ponad 72 godzinach od rozpoczęcia doświadczenia. Natomiast w wodach z głębszego poziomu pojawił się o pół doby wcześniej, lecz w mniejszych ilościach (tab. 4).

Ilość agresywnego dwutlenku węgla określono również dwoma metodami pośrednimi. Pierwsza oparta jest na obliczeniach wg Lehmana i Reussa (Hermanowicz i in, 1999), zaś druga jest graficzną zależnością pomiędzy zawartością wolnego i związanego dwutlenku węgla. Powyższe metody zakładają, iż zasadowość wody spowodowana jest wyłącznie przez wodorowęglan wapnia. Mogą być one stosowane, gdy stosunek zasadowości wody (w mval/dm³) do stężenia jonów wapnia w (mval/dm³) mieści się w zakresie od 0,75 do 1,25. W przypadku analizowanych wód z poziomu czwartorzędowego udział próbek oscylował w pobliżu dolnej granicy i średnio wynosił około 0,76. Stosując obliczenia wzorami Lehmana i

Tab. 4. Porównanie zawartości agresywnego dwutlenku węgla w wodach poziomu czwartorzędowego i oligoceńskiego określanych różnymi metodami

Table 4. Comparison of the content of aggressive carbon dioxide in Quaternary and Oligocene aquifer waters determined with different methods

Nr próbki	Czas od ustabilizowania się zwierciadła*(h)	Zawartość agresywnego CO ₂ (mg/dm ³)			
		Poziom czwartorzędowy			Poziom oligoceński
		Metoda laboratoryjna	Metoda obliczeniowa wg Lehmana i Russa	Metoda graficzna	Metoda laboratoryjna
1	0	n.w	n.w	n.w	n.w
2	1	n.w	n.w	n.w	n.w
3	2	n.w	n.w	n.w	n.w
4	3	n.w	n.w	n.w	n.w
5	12	n.w	1,04	n.w	n.w
6	24	n.w	1,26	n.w	n.w
7	36	n.w	4,70	1	n.w
8	48	n.w	4,36	1	n.w
9	60	n.w	6,00	2	0,7
10	72	2,37	8,62	3	1,14

*stabilizacja zwierciadła nastąpiła po 20 min. od rozpoczęcia pompowania; n.w. — nie występuje

Tab. 5. Porównanie wartości wskaźników nasycenia względem wybranych skał
Table 5. Comparison of saturation index values against selected rocks

Wybrane skały	Wskaźnik nasycenia (SI)	
	Poziom czwartorzędowy	Poziom oligoceński
kalcyt	-1,223	-0,513
aragonit	-0,365	-0,666
dolomit	-0,212	-1,350
gips	-1,108	-2,887

Wskaźnik nasycenia oznaczono dla próbki pobranej po 72 godzinach

Reussa oraz metodę graficzną stwierdzono znacznie wcześniejsze występowanie agresywnego dwutlenku węgla w wodach poziomu czwartorzędowego niż według metody laboratoryjnej (tab. 4).

W przypadku wód z poziomu oligoceńskiego, nie można zastosować metod pośrednich, ponieważ wyżej wymieniane założenia nie zostały spełnione. Znacznie przekroczona została górna granica stosowalności metody, gdyż wynosiła ok. 3,1.

Agresywność wód może być również spowodowana obecnością wolnych kwasów, np. fosforowego (Appelo & Postma, 1996), dlatego w celu weryfikacji uzyskanych wyników, badania terenowe uzupełniono modelowaniem hydrogeochemicznym za pomocą programu PCWAT-4. Program ten automatycznie liczy stany równowagowe względem wybranych minerałów na podstawie zadanego składu roztworu. Modelowanie przeprowadzono dla próbki pobranej po 72 godzinach z obu poziomów wodonośnych. Określono wskaźnik nasycenia SI (*saturation index*), który charakteryzuje zachowanie roztworu w stosunku do faz mineralnych. Gdy parametr ten przyjmuje wartości ujemne, wówczas istnieje możliwość rozpuszczania minerałów przez roztwór. W przeciwnym przypadku, gdy wskaźnik ma wartość dodatnią, istnieje potencjalna możliwość wytrącania się minerałów z roztworu (Appelo & Postma, 1996). Zakres równowagi roztworu wodnego względem danego minerału w wartościach SI należy przyjąć w przedziale $\pm 5\% \log K$, gdzie K rozumiane jest jako stała równowagi tworzenia się minerału w danej temperaturze. Na podstawie modelowania uzyskano ujemne wartości wskaźników nasycenia (SI), co wskazuje na możliwość rozpuszczania ośrodka skalnego przez wodę (tab. 5).

Wartości SI dla wybranych skał (kalcytu, aragonitu, dolomitu i gipsu), generalnie kształtują się na niskim poziomie. Skałą najmniej predysponowaną do rozpuszczania przez wody poziomu czwartorzędowego jest dolomit, zaś oligoceńskiego — kalcyt.

Podsumowanie

Z badań przeprowadzonych podczas próbnych pompowań studni ujmujących czwartorzędowy i oligoceński poziom wodonośny, wynikają następujące prawidłowości:

Wody z poziomu czwartorzędowego wykazują większe zróżnicowanie pod względem przewodności elektrolitycznej właściwej w czasie trwania pompowania niż wody z poziomu oligoceńskiego. Ponadto wody z płytszego poziomu charakteryzują się wyższymi wartościami tego parametru.

Ujemna wartość potencjału utleniająco-redukcyjnego w badanych wodach wskazuje na warunki redukcyjne w warstwie wodonośnej. Dodatkowo fakt ten potwierdzają badania zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie. Po wymianie objętości wody stagnującej w rurach, zawartość tlenu w wodzie poziomu czwartorzędowego osiąga 0,65 mg/dm³, zaś w oligoceńskiej spada do 0. W tych warunkach związki siarki, azotu, żelaza, manganu występują głównie w formach beztlenowych.

Wody z obu poziomów wodonośnych należą do cztero-jonowych, lecz reprezentują odmienne typy hydrochemiczne. Wody z poziomu czwartorzędowego, za wyjątkiem sodu, charakteryzują się wyższą zawartością makroskładników.

Badania laboratoryjne i modelowanie hydrogeochemiczne zgodnie potwierdziły, iż przy obojętnym odczynie dwutlenek węgla występuje w formie wodorowęglanowego CO₂ i wolnego CO₂. Ponadto w miarę upływu przebiegu pompowania stwierdzono ogólną tendencję wzrostu zawartości wolnego CO₂ i obniżania się pH.

Agresywny dwutlenek węgla nie występuje w początkowym etapie pompowania. Metodami analitycznymi został wykryty w wodach obu poziomów pod koniec pompowania, a jego obecność w próbkach pobieranych po 72 godzinach potwierdza modelowanie hydrogeochemiczne.

Do modelowania hydrogeochemicznego zastosowano program: Rollins L., 1992, PCWAT-4 and DATAGEN-4, Computer Program for Geochemical Calculations.

Literatura

- APPELO C. A. J. & POSTMA D. 1996 — Geochemistry, groundwater and pollution, A.A. Balkema/ Rotterdam, Brookfield, Printed in the Netherlands.
- DREVER J. I. 1982 — The geochemistry of natural waters, Prentice – Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey USA.
- FETTER C. W. 1994 — Applied hydrogeology. Prentice Hall, Inc A. Simon & Schuster Company Englewood Cliffs, New Jersey USA.
- HERMANOWICZ W., DOJLIDO J., DOŻAŃSKA W., KOZIOROWSKI B. & ZERBE J. 1999 — Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Wyd. Arkady.
- MACIOSZCZYK A. 1987 — Hydrogeochemia, Wyd. Geol.
- MAŁECKA D., MAŁECKI J. J. & SKORUPSKI W. 1993 — Raport o stanie środowiska w rejonie stacji badawczej przy Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, Mat Symp. Współczesne problemy hydrogeologii, Wrocław: 255–266.
- MAŁECKA D. & WÓJCIK J. 1999 — Wyniki badań monitoringowych poziomu oligoceńskiego w stacji badawczej przy Wydziale Geologii UW, Mat. Symp. Współczesne problemy hydrogeologii, Warszawa–Kielce: 461–465.
- Polska Norma** (PN-74/C-04547/03) – Badania zawartości dwutlenku węgla. Oznaczanie agresywnego dwutlenku węgla w wodzie.
- Polska Norma** (PN-88/C-04632/04) — Ogólne zasady pobierania próbek do badań fizycznych, chemicznych i biologicznych.
- WITCZAK S. & ADAMCZYK A. 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, tom I i II, Państw. Inspektorat Ochrony Środ., Warszawa.