

## Zawartość wybranych gazów (tlenu i dwutlenku węgla) w wodach opadowych oraz podziemnych strefy aeracji i saturacji na przykładzie stacji hydrogeologicznej w Granicy (Kampinoski Park Narodowy)

Dorota Pawlicka\*

*Badania hydrogeologiczne były prowadzone na terenie stacji w Granicy (Kampinoski Park Narodowy) z miesięczną częstotliwością w okresie roku (od lipca 1999 do czerwca 2000). W artykule przedstawiono wyniki badań wybranych gazów (tlenu i dwutlenku węgla) w wodach opadowych i płytkich wodach podziemnych (w strefie aeracji i saturacji). Próbki wody do analiz chemicznych były pobierane z głębokości: 3,60 m p.p.t., 1,40 m p.p.t., 1,25 m p.p.t., 1,10 m p.p.t., 0,65 m p.p.t.. Badane wody wykazywały duże podobieństwo w zakresie składu jonowego i gazowego, co jest efektem szybkiej infiltracji wód opadowych w stosunkowo ujednolicony profil litologiczny. Nasylenie wody tlenem spada wraz z głębokością. Najwyższe wartości, rzędu 70% wykazują wody opadowe, zaś najniższe, ok. 23% — wody strefy saturacji. Laboratoryjnie badane były następujące formy dwutlenku węgla: wolny, wodorowęglanowy i agresywny. Relacje pomiędzy wolnym i wodorowęglanowym CO<sub>2</sub> zależą od pH badanych wód. Ilościowo zawartość dwutlenku węgla wolnego i wodorowęglanowego na poszczególnych głębokościach badanego profilu jest zbliżona. W wodach strefy aeracji oscyluje w granicach 10 mg/dm<sup>3</sup>, w wodach gruntowych natomiast wartość ta jest prawie dwukrotnie wyższa. Stwierdzono dużą zawartość agresywnego dwutlenku węgla, który wraz z tlenem powoduje proces korozji. Badania terenowe potwierdzone zostały modelowaniem hydrogeochemicznym.*

**Słowa kluczowe:** stopień nasylenia tlenem, dwutlenek węgla, strefa aeracji, infiltracja, wody podziemne

Dorota Pawlicka — **Content of selected gases (oxygen and carbon dioxide) in rainwaters and groundwaters of the aeration and saturation zones on the example of hydrologic station at Granica (Kampinoski National Park; Central Poland).** *Prz. Geol.*, 48: 1000–1004.

*S u m m a r y. The researches were conducted at the Granica hydrologic station, located within the Kampinoski National Park, central Poland. This paper presents the results of research concerning contents of dissolved oxygen and carbon dioxide in rainwaters and shallow groundwaters (zones of aeration and saturation). The water samples for chemical analyses were collected with monthly intervals from several different depths: 3.60–1.40–1.25–1.10–0.65 m below land surface. Big similarities in chemical composition of rainwaters, percolating waters and shallow groundwaters have been indicated. This signifies quite fast infiltration of rainwaters and small diversity of geological profile. Contents of dissolved oxygen decrease with depth from value about 70% in rainwaters to 23% in shallow groundwaters of saturation zone. The following species of carbon dioxide have been studied: aggressive carbon dioxide, free carbon dioxide and hydrocarbonate carbon dioxide. Contents of different species of carbon dioxide depend first of all from pH of considered waters. Values of hydrocarbonate and free carbon dioxides are similar and tend upwards with depth. Big contents of aggressive carbon dioxide and dissolved oxygen allow to qualify these waters to strong corrosive.*

**Key words:** oxygen, carbon dioxide, zone of aeration, infiltration, groundwaters

Badania są prowadzone na terenie stacji hydrogeologicznej PIG w Granicy, która położona jest w obrębie Kampinoskiego Parku Narodowego. Stacja ta należy do Sieci Stacjonarnych Obserwacji Wód Podziemnych. Dzięki zastosowaniu automatycznej aparatury meteorologiczno-hydrologicznej, posiada pełen zakres obserwacji. Stacja hydrogeologiczna w Granicy ściśle współpracuje ze stacją bazową Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego Pożary, co umożliwia wymianę wyników w zakresie obserwacji wód gruntowych, stanu atmosfery i wód strefy aeracji (Modliński & Przytuła, 1999).

Szeroki zakres badań jest uzupełniany licznymi obserwacjami naukowców różnych dziedzin. Jednak badania dotyczące składu gazowego nie były dotychczas prowadzone w tym rejonie.

Zdaniem Macioszczyk i Witeczka (1999) badanie składu gazowego wód słodkich jest bardzo zaniedbane. W Polsce prace o tej tematyce są nieliczne. Tylko wybiórczo poszczególnymi gazami zajmują się badacze niektórych dziedzin. Geolodzy inżynierscy określają zawartość agresywnego dwutlenku węgla ze względu na jego właściwości korozyjne w stosunku do betonu i metali. Zainteresowania hydrobiologów natomiast skupiają się na wolnym dwutlenku węgla, ze względu na jego wpływ na odczyn wody, decydujący o rozwoju życia biologicznego w wodach

powierzchniowych. Geolodzy naftowi badania gazów ukierunkowują pod kątem ich genezy i migracji, zaś balneolodzy głównie skupiają uwagę na wodach mineralnych typu szczaw.

Oznaczanie składu gazowego wód słodkich było trudne do wykonania głównie ze względu na problem zachowania wymaganego czasu oznaczeń (4 godziny od chwili pobrania próbki wody, bez możliwości utrwalenia jej) oraz transportu w niezmięnionej temperaturze do laboratorium. Przy obecnie dostępnej aparaturze spełnienie powyższych warunków jest możliwe. Znacząca rola gazów w kształtowaniu procesów hydrogeochemicznych skłoniła autorkę do zainteresowania się tą problematyką. Badaniami hydrochemicznymi objęto wody opadowe, przesiąkowe oraz płytkie wody gruntowe na terenie poligonu w Granicy. W tym celu zamontowano urządzenia służące do poboru wód opadowych, próbniki podciśnieniowe — do poboru wód ze strefy aeracji, oraz piezometr ujmujący wody gruntowe. Próbniki są tak zainstalowane, by móc pobierać próbki wody z głębokości: 1,40 m p.p.t., 1,25 m p.p.t., 1,10 m p.p.t., 0,65 m p.p.t. (ryc. 1).

Z miesięczną częstotliwością i za pomocą tej samej aparatury w okresie roku (od lipca 1999 do czerwca 2000 r.) zostały wykonane badania wskaźnikowe (pomiar temperatury wody, odczynu, potencjału utleniająco-redukcyjnego, przewodności elektrolitycznej właściwej) oraz badania zawartości tlenu i dwutlenku węgla rozpuszczonych w wodzie.

Pobór próbek oraz metodyka oznaczeń była zgodna z normą PN-88/C-04632/04 i z *Katalogiem wybranych*

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

fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania (Witczak & Adamczyk, 1995).

### Zarys budowy geologicznej i charakterystyka badanych utworów wodonośnych

Największe znaczenie w niniejszych rozważaniach będą miały utwory czwartorzędowe, zwłaszcza w strefie przypowierzchniowej (ryc. 1).

Profil w całości jest reprezentowany przez piaski drobno- i średnioziarniste, które w części przypowierzchniowej wykazują zwiększoną zawartość utworów ilastych i substancji organicznych. W przedziale głębokości od 0,80 do 1,40 m wzrasta zawartość frakcji żwirowej. Głównym komponentem piasków jest kwarc, którego udział w dolnych partiach profilu przekracza 80%. Piaski te są ubogie w składniki zasadowe, gdyż ok. 95% składu chemicznego stanowi krzemionka (Małecki, 1998). Omawiane utwory wykazują umiarkowanie kwaśny odczyn, który wraz z głębokością zmienia się na słabo kwaśny. Węglan wapnia został całkowicie wyługowany z tych utworów, nie stwierdzono go również w głębszych partiach profilu.

Jak wskazują prowadzone na tym terenie badania hydrogeologiczne, wody podziemne występują na głębokości ok. 1,80 m p.p.t., przy amplitudzie wahań w skali roku do 0,50 m. W cyklu rocznym wyraźnie zaznaczają się letnio-jesienne niżówki i wiosenne wezbrania.

Panują tu korzystne warunki do infiltracji wód opadowych. Przyjmując za Małeckim (1998) parametry dotyczące strefy aeracji oraz wartość infiltracji efektywnej obliczono czas dotarcia wody do poszczególnych próbników za pomocą wzoru N. N. Bindemana z modyfikacją T. Macioszczyka (tab. 1; Macioszczyk, 1999). Autor ten uzasadnia konieczność zastąpienia porowatości efektywnej wilgotnością objętościową „jako prawdopodobnie najbliższą porowatości aktywnej utworów występujących w strefie aeracji (o niepełnym nasyceniu)” (Macioszczyk, 1999). Wartość wilgotności objętościowej przyjęto na pod-

stawie danych tabelarycznych według Witczaka i Żurek (1994).

Znajomość czasu infiltracji wód opadowych na poszczególne głębokości profilu litologicznego jest niezbędna w niniejszych rozważaniach. Na tej podstawie szacunkowo można ocenić, czy procesy hydrochemiczne zachodzące w strefie aeracji mogą w dużym stopniu wpływać na zmianę chemizmu infiltrujących wód opadowych.

Uzyskane wyniki wskazują na czas infiltracji ok. kilku dni. Do najgłębiej zainstalowanego próbnika (1,40 m p.p.t.) wody opadowe dotrą w czasie 5 dni. Dzięki tak korzystnym warunkom infiltracji, wody te mają krótki kontakt z utworami budującymi strefę aeracji, a tym samym z procesami tam zachodzącymi. Fakt ten znajduje potwierdzenie w składzie jonowym badanych wód.

### Uzyskane wyniki badań

Mineralizacja wód, zarówno w strefie aeracji, jak i saturacji jest niska i kształtuje się w granicach 50 mg/dm<sup>3</sup>. Są to wody trzyjonowe: siarczanowo-wodorowęglanowo-wapniowe. Zbliżonym składem jonowym charakteryzują się wody opadowe, co wskazuje na ich znaczny udział w formowaniu się składu chemicznego płytkich wód podziemnych.

W ramach prowadzonych badań, w cyklu rocznym, wykonywano pomiary wskaźnikowe (temperatura wody, odczyn, potencjał utleniająco-redukcyjny, przewodność elektrolityczna właściwa), oraz badania zawartości tlenu i dwutlenku węgla (w różnych formach) rozpuszczonych w wodzie. Poniżej przytacza się charakterystykę mierzonych parametrów.

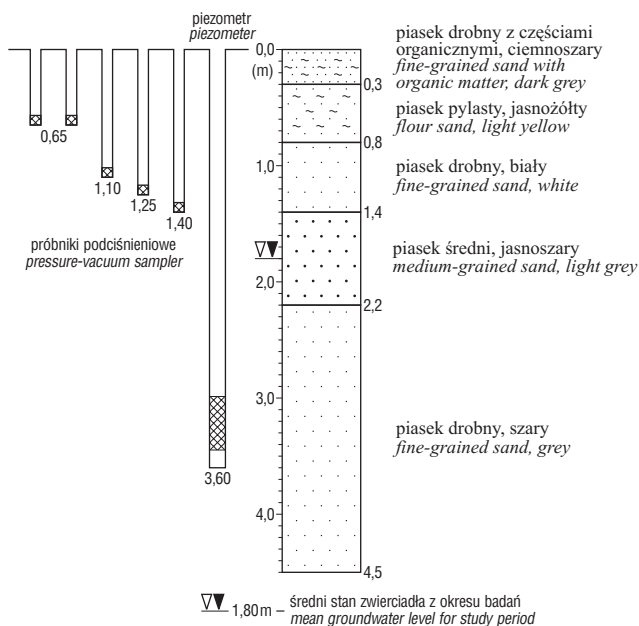
### Badania fizykochemiczne wód

Z uwagi na płytkie występowanie pierwszego poziomu wód podziemnych, temperatura tych wód żywo reaguje na warunki klimatyczne. Na podstawie pomiaru w piezometrze stwierdzono, że w miesiącach zimowych kształtowała się w granicach 6°C, zaś w miesiącach letnich przekraczała 15°C.

Zarówno wody strefy aeracji jak i wody gruntowe charakteryzują się wartościami pH oscylującymi w granicach 5,40–5,70, co wskazuje na odczyn słabo kwaśny. Wartość pH badanych wód jest zbliżona do wód opadowych (pH ok. 4), które w głównej mierze kształtują ich chemizm. Szybka infiltracja, a ponadto umiarkowanie kwaśny i miejscami słabo kwaśny charakter ośrodka skalnego nie powoduje dużych zmian pomiędzy odczynem wód opadowych i przesiąkowych. Jak już wspomniano, profil skalny pozbawiony jest węglanu wapnia, a więc brakuje naturalnego buforu, niezbędnego do neutralizacji kwaśnych opadów.

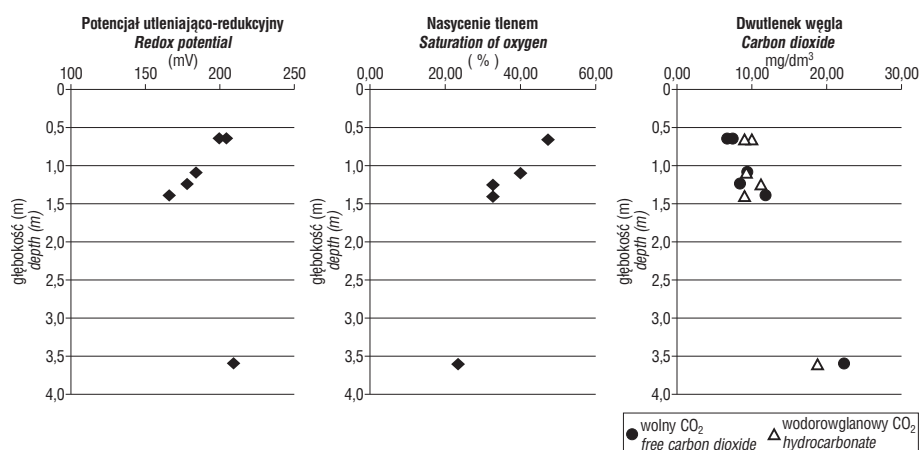
Wartość potencjału utleniająco-redukcyjnego w wodach strefy aeracji wykazuje tendencję spadku wraz z głębokością. Najniższe wartości (ok. 160 mV) stwierdzono w próbniku posadowionym na głębokości 1,40 m p.p.t., przy czym w płytszych próbnikach wartości te stopniowo wzrastają do ponad 200 mV. Podobną wartością charakteryzują się wody gruntowe na głębokości 3,60 m p.p.t. (ryc. 2).

Wartość przewodności elektrolitycznej właściwej w wodach strefy aeracji oraz gruntowych jest zbliżona i wynosi ok. 0,06 mS/cm. Podobnie niskie wartości zostały odnotowane w przypadku wód opadowych. Potwierdza to szybką infiltrację w głąb profilu oraz istnienie niezbyt



Ryc. 1. Przykład pionowego opróbowania poligonu badawczego w Granicy

Fig. 1. An example of vertical groundwater sampling system in Granica



Ryc. 2. Zależność wybranych parametrów chemicznych od głębokości opróbowania (wartości uśrednione)

Fig. 2. Relationship between selected chemical parameters and depth of sampling (averaged)

miększej i słabo rozwiniętej warstwy gleby, która nie powoduje zmian w chemizmie wód podczas infiltracji.

**Najwięcej uwagi poświęcono badaniom zawartości tlenu i dwutlenku węgla w wodzie, gdyż są jednymi z najważniejszych gazów wód podziemnych.** Występują one powszechnie i w znacznych ilościach. Wody podziemne są zawsze w pewnym stopniu nimi nasycone tworząc układ równowagi wodno-gazowej.

Zawartość tlenu w wodzie decyduje o warunkach utleniająco-redukcyjnych, ukierunkowuje przebieg procesów hydrogeochemicznych, wpływa na wzbogacenie lub zubożenie wód w różne pierwiastki. Dwutlenek węgla, natomiast, uczestniczy w równowadze węglanowej, uważanej za podstawowy stan równowagi warunkujący chemizm słabo zmineralizowanych wód wodorowęglanowych (Macioszczyk, 1987).

Ilość tlenu rozpuszczonego w wodzie można przedstawić jako zawartość ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) lub jako stopień nasycenia (%). Pod pojęciem stopnia nasycenia rozumie się stosunek zawartości tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie do maksymalnej jego zawartości w wodzie destylowanej, w danej temperaturze, przy ciśnieniu normalnym.

Badania nasycenia wody tlenem pozwoliły potwierdzić, że wartość tego parametru ściśle zależy od temperatury wody. Spadek temperatury wody powoduje wzrost nasycenia wody tlenem, gdyż niskie temperatury sprzyjają rozpuszczalności tlenu. Zgodnie z tą prawidłowością wyższe nasycenie wody tlenem odnotowano w sezonie zimowym. Z porównania wartości średnich z całego okresu badawczego wynika tendencja wzrostu nasycenia wody tlenem w miarę zbliżania się do powierzchni terenu. Wartości skrajne zawarte są od 23% w piezometrze do 50% w najpłytszym próbniku (ryc. 2). Najwyższe wartości (ok. 70%) wykazują wody opadowe. Nasycenie wód przesiąkowych i gruntowych pochodzi z infiltracji wód opadowych zasobnych w tlen. Korzystne warunki infiltracji wód opadowych oraz ujednoczony skład mineralogiczny strefy przypowierzchniowej wpływa na stosunkowo małe różnice w nasyceniu wód tlenem na poszczególnych głębokościach.

Wyróżnia się następujące formy występowania **ogólnego dwutlenku węgla**: wolny inaczej zwany swobodnym oraz związany (tab. 2). Związany dwutlenek węgla znajduje się w wodzie pod postacią jonów wodorowęglanowych i węglanowych. Wolny dwutlenek węgla występuje natomiast w postaci rozpuszczonej i jako kwas węglowy. Część dwutlenku węgla w ilości niezbędnej do utrzymania w roz-

tworze rozpuszczonego wodorowęglanu wapnia według równania:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  nazywa się dwutlenkiem węgla równowagi węglanowo-wapniowej lub po prostu przynależnym dwutlenkiem węgla. W miarę zwiększania się stężenia wodorowęglanów w wodzie (twardości węglanowej) ilość niezbędnej dwutlenku węgla przynależnego znacznie wzrasta. Pozostała część wolnego dwutlenku węgla w odniesieniu do stechiometrycznej ilości dwutlenku węgla przynależnego (równowagi), jest dwutlenkiem agresywnym i jak sama nazwa wskazuje, nadaje wodzie właściwości korozyjne (Gomółka & Szajnok,

1997).

Badaniami objęto dwutlenek węgla: wolny, związany i agresywny. Forma, w jakiej występuje dwutlenek węgla w wodzie jest ściśle związana z jej odczynem (tab. 3). Badane wody charakteryzują się odczynem 5,40–5,70, zatem przeważającą formą występowania  $\text{CO}_2$  będzie wolny dwutlenek węgla. W pojedynczych przypadkach wód opadowych o pH niższym niż 4 jedyną możliwą do zmierzenia laboratoryjnie postacią dwutlenku węgla jest wolny  $\text{CO}_2$ . W żadnym z badanych wód forma węglanowa nie występuje.

Oznaczenia zawartości wolnego dwutlenku węgla były wykonywane bezpośrednio w terenie metodą miareczkową. Z badań tych wynika, że w wodzie gruntowej jest dwukrotnie więcej wolnego dwutlenku węgla niż w wodach strefy aeracji. Zauważalne są stopniowe zmiany zawartości wolnego  $\text{CO}_2$  wraz z głębokością (ryc. 2). Najwyższe wartości stwierdzono w wodach gruntowych, a najniższe w płytkich próbnikach. Również wody opadowe nie są zasobne w ten składnik ( $6\text{--}10\text{ mg}/\text{dm}^3$ ). Podobną tendencję można zauważyć w przypadku dwutlenku węgla związanego w postaci wodorowęglanów (ryc. 2). Ilościowo zawartość dwutlenku węgla wolnego i wodorowęglanowego na poszczególnych głębokościach badanego profilu jest zbliżona. W wodach strefy aeracji oscyluje w granicach  $10\text{ mg}/\text{dm}^3$ , w wodach gruntowych natomiast wartość ta jest prawie dwukrotnie wyższa.

W celu określenia głównych form występowania składników w badanych wodach, zwłaszcza węglanowych, wykonano badania modelowe za pomocą programu hydrogeochemicznego PCWAT-4 (Rollins, 1992). Z badań tych wynika dominacja form: kwasu węglowego i wodorowęglanowej, jon węglanowy zaś występuje w niewielkich ilościach (tab. 4). Uwodnione cząsteczki kwasu węglowego i

Tab. 1. Czas infiltracji wód opadowych na poszczególne głębokości profilu litologicznego

Głębokość posadowienia próbniaka (m p.p.t.)	Czas infiltracji (doby)
0,65	3,08
1,10	4,52
1,25	4,74
1,40	4,97

\* obliczenia wg wzoru N. N. Bindemana z modyfikacją T. Macioszczyka



Tab. 2. Formy występowania dwutlenku węgla zawartego w wodzie

Ogólny dwutlenek węgla		
wolny dwutlenek węgla (swobodny) suma dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie (CO <sub>2aq</sub> ) i kwasu węglowego (H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )		związany dwutlenek węgla występuje w wodzie pod postacią jonów wodorowęglanowych i węglanowych
agresywny nadmiar CO <sub>2</sub> w odniesieniu do stechiometrycznej ilości CO <sub>2</sub> przynależnego (wykazuje właściwości korodujące)	przynależny (bierny) ilość CO <sub>2</sub> niezbędna do utrzymania równowagi węglanowej	

wodorowęglany najczęściej wchodzą w reakcje z magnezem, wapniem i sodem. Jednak najczęstszą formą występowania rozpuszczonych związków są formy jonowe (tab. 4).

Agresywny dwutlenek węgla oznaczony został metodą laboratoryjną polegającą na reakcji wody z marmurem. Badania te wykazały obecność agresywnego dwutlenku węgla w badanych wodach i wzrost jego zawartości wraz z głębokością (tab. 5). Zgodnie z normą PN-74/C-04547/03 metodę tę powinno się stosować w przypadku wód o zasadowości powyżej 1 mval/dm<sup>3</sup>. W wodach, które mają zasadowość mniejszą niż 1 mval/dm<sup>3</sup>, oznaczenie za pomocą tej metody wpływa na wyniki pomiaru. W oznaczanych próbkach wartość zasadowości była niższa niż zalecana (wynosiła ok. 0,2–0,3 mval/dm<sup>3</sup>), dlatego korzystając z tej metody, należało liczyć się z otrzymaniem mniej dokładnych wyników.

Zakładając, iż zasadowość wody jest spowodowana wyłącznie przez wodorowęglan wapnia, można określić ilość agresywnego dwutlenku węgla na podstawie obliczeń wg Lehmana i Reussa oraz nomogramu Przykłońskiego (Hermanowicz i in., 1999). Metody te mogą być stosowane, gdy stosunek stężenia anionów wodorowęglanowych (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) lub zasadowości w mval/dm<sup>3</sup> do stężenia jonów wapnia w mval/dm<sup>3</sup> nie będzie wykraczał poza zakres 0,75–1,25. W przypadku analizowanych wód, górna granica nieznacznie została przekroczona. Pomimo niespełnienia wspomnianych założeń, wszystkie te metody dają zbliżone wyniki (tab. 5).

Dodatkowym potwierdzeniem występowania w badanych wodach dużej zawartości agresywnego dwutlenku

węgla jest stwierdzenie braku utworów węglanowych w strefie aeracji. Pogląd ten potwierdza Małecki (1998), zdaniem którego „wody przesiąkowe zawierające agresywny dwutlenek węgla, infiltrując przez strefę aeracji, odwap-

Tab. 3. Forma występowania dwutlenku węgla w zależności od odczynu wód o temperaturze 20°C (Fetter, 1994)

pH	Forma dwutlenku węgla (%)		
	wolny	wodorowęglanowy	węglanowy
2,00	99,99	0,01	
3,00	99,96	0,04	
4,00	99,6	0,4	
5,00	96,0	4,0	
6,00	70,6	29,4	
6,38	50,0	50,0	
7,00	5,2	94,8	
8,00	2,3	97,7	
9,00		96,0	4,0
10,00		70,6	29,4
10,38		50,0	50,0
11,00		5,2	94,8
12,00		2,3	97,7
13,00		0,2	99,8

Tab. 4. Główne formy występowania składników w wodach strefy aeracji i saturacji

Forma występowania	Głębokość występowania (m)									
	0,65		1,10		1,25		1,40		3,60	
	M	Y	M	Y	M	Y	M	Y	M	Y
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> aq	381,7	381,8	1369	1370	2764	2764	664,7	664,8	3927	3929
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99,82	96,48	147,3	143,3	196,6	192,5	124,7	120,8	319,1	304,9
CO <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	0,00257	0,00223	0,00153	0,00137	0,00134	0,00123	0,00228	0,00201	0,00267	0,00222
Ca <sup>2+</sup>	196,3	171,4	200,6	179,6	423,5	389,5	175,1	154,4	373,8	299,6
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,135	0,131	0,214	0,208	0,0626	0,0612	0,155	0,151	0,871	0,832
CaCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> aq	0,00051	0,00051	0,00025	0,00022	0,00012	0,00011	0,00012	0,00011	0,00090	0,00090
Mg <sup>2+</sup>	0,805	0,703	2,465	2,208	1,232	1,133	1,217	1,073	1,987	1,657
MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,00073	0,00071	0,00342	0,00333	0,00235	0,00230	0,00141	0,00136	0,00566	0,00541
Na <sup>+</sup>	217,3	210,0	187,0	181,9	221,8	217,2	178,3	172,7	464,9	443,9
NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> aq	0,0761	0,0761	0,0173	0,0117	0,0235	0,0235	0,146	0,0146	0,0139	0,139
K <sup>+</sup>	5,367	5,184	32,74	31,83	24,30	23,79	25,05	24,26	15,33	14,63

M — stężenie molowe (mol/dm<sup>3</sup>)

Y — iloczyn aktywności jonów reagujących (mol/dm<sup>3</sup>)

Tab. 5. Zawartość agresywnego dwutlenku węgla oznaczona różnymi metodami

Głębokość poboru próbki wody (m p.p.t.)	Zawartość agresywnego CO <sub>2</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )		
	wg oznaczeń laboratoryjnych	na podstawie obliczeń wg Lenmanna i Reussa (Hermanowicz i in., 1999)	wg nomogramu Przykłońskiego (Hermanowicz i in., 1999)
0,65	no	7,18	7
1,10	no	9,42	9
1,25	5,47	8,43	8
1,40	8,12	12,05	10
3,60	16,92	22,44	20

\*no — nie oznaczono z powodu zbyt małej ilości wody

nają ją sprawiając często, iż jest ona bezwęglanowa. Część węglanów zostaje wynoszona na znaczne odległości — część wtórnie osadzona w głębszych partiach profilu”.

Obecność agresywnego CO<sub>2</sub> w wodzie oraz dużych ilości tlenu jest niepożądane, ponieważ powodują proces korozji, czyli szkodliwego działania głównie na beton i żelazo. Ewentualność zajścia tego procesu można ocenić na podstawie znajomości wskaźnika stabilności wody (PN-72/C-04592). Pod pojęciem stabilności wody rozumie się właściwość wody określającą stan jej równowagi węglanowej charakteryzującą się tym, że woda nie rozpuszcza i nie wytrąca osadu węglanu wapniowego. Woda jest stabilna, gdy wskaźnik stabilności ( $I_s$ ) =  $1 \pm 0,05$ , czyli istnieje równowaga węglanowa. W przypadku wód z analizowanego poligonu badawczego, wskaźnik ten wynosił ok. 0,3 na wszystkich głębokościach, co wskazuje na ich agresywność w stosunku do węglanu wapniowego. Oceniając korozyjność na podstawie wzoru Stroheckera zauważa się, że badane wody wykazują charakter silnie korozyjny.

Powyższe analizy laboratoryjne zostały potwierdzone modelowaniem hydrogeochemicznym. Na podstawie wskaźnika nasycenia SI (*saturation index*) oceniono zachowanie roztworu w stosunku do konkretnych faz mineralnych. Wartość tego wskaźnika jest ujemna, co wskazuje, że badane wody mają możliwość rozpuszczania: kalcytu, aragonitu, a przede wszystkim dolomitu.

### Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały duże podobieństwo pomiędzy składem chemicznym i właściwościami wód opadowych, przesiąkowych i gruntowych. Zbliżony skład jonowy wód (SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>-Ca) oraz niska wartość przewodności elektrolitycznej właściwej (0,06 mS/cm) jest konsekwencją zasilania przez wody opadowe, składu mineralnego utworów i czasu migracji poprzez strefę aeracji. Profil skalny jest ujednoczony i pozbawiony węglanu wapnia, co przy tak szybkiej infiltracji sprzyja utrzymywaniu się na różnych głębokościach zbliżonego do siebie składu fizykochemicznego wód. Brak węglanu wapnia w profilu skalnym nie wpływa na zmianę pH, czyli nie powoduje naturalnej neutralizacji kwaśnych opadów. Z badań wynika, że odczyn wód w strefie aeracji i saturacji jest nieznacznie wyższy niż wód opadowych. Ze względu na stosunkowo niski odczyn badanych wód, ponad 70% stanowi wolny dwutlenek węgla, pozostała część przypada zaś na jon wodorowęglanowy. W pojedynczych przypadkach badań wód opadowych pH kształtowało się poniżej 4, co wskazuje na występowanie dwutlenku węgla prawie wyłącznie w formie wolnego CO<sub>2</sub>. Badania laboratoryjne, jak również obliczenia metodami pośrednimi wskazują na dużą zawartość agresywnego dwutlenku węgla i wody te

można zaliczyć do silnie korozyjnych. Procesowi temu sprzyja dodatkowo wysoka zawartość tlenu. Jeżeli profil mineralny bogaty byłby w węglan wapnia, wówczas należałoby spodziewać się jego rozpuszczania i przechodzenia do roztworu. Powodowałoby to wzrost pH, a co się z tym ściśle wiąże — również zmiany w relacjach pomiędzy występowaniem poszczególnych form CO<sub>2</sub>. Kosztem wolnego dwutlenku węgla wzrósłby udział jonu wodoro-

węglanowego. W celu poparcia tych rozważań, planuje się przeprowadzenie badań na poligonie o bardziej złożonym profilu litologicznym, a przede wszystkim rozwinętych profilu glebowym, w którym zachodzi wiele procesów hydrochemicznych wpływających na kształtowanie chemizmu płytkich wód.

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

Praca została wykonana w ramach grantu GR1313 finansowanego przez KBN.

### Literatura

- APPELO C. A. J. & POSTMA D. 1996 — Geochemistry, groundwater and pollution, A.A. Balkema/Rotterdam, Brookfield, Printed in the Netherlands.
- FETTER C. W. 1994 — Applied hydrogeology. Prentice Hall, Inc A. Simon & Schuster Company Englewood Cliffs, New Jersey USA.
- GOMÓŁKA E. & SZAYNOK A. 1997 — Chemia wody i powietrza, Oficyna Wyd. Politechn. Wrocławskiej.
- 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.
- MACIOSZCZYK A. & WITCZAK S. L. 1999 — Współczesne problemy hydrogeochemii, Biul. PIG, 388: 139–156.
- MACIOSZCZYK T. 1999 — Czas przesączania pionowego wody jako wskaźnik stopnia ekranowania warstw wodonośnych, Prz. Geol., 47: 731–736.
- MAŁECKA D. 1991a — Opady atmosferyczne jako ważny czynnik kształtujący chemizm wód podziemnych, Prz. Geol., 39: 14–19.
- MAŁECKA D. 1991b — Założenia metodyczne i wstępne wyniki badań stacjonarnych wód opadowych, Współcz. Problemy Hydrogeol., V Ogólnopol. Symp. Warszawa–Jachranka, Wyd. SGGW–AR: 311–314.
- MAŁECKI J. J. 1998 — Rola strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych, Biul. PIG, 381.
- MODLIŃSKI P. & PRZYTUŁA E. 1999 — Stacja hydrogeologiczna PIG k/Kampinosu — jej zadania wynikające z położenia na terenie Kampinoskiego Parku Narodowego i w sąsiedztwie Warszawy, Mat. Symp. Współczesne problemy hydrogeologii — Hydrogeologia na przełomie wieków, t. 9, Warszawa–Kielce: 475–478.
- Polska Norma (PN-72/C-04592) — Oznaczanie wskaźnika stabilności i termostabilności wody.
- 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, t. 2, metodyka opróbowania, Państw. Inspektorat Ochrony Środ., Warszawa.
- WITCZAK S. & ŻUREK A. 1994 — Wykorzystanie map glebowo-rolniczych w ocenie ochronnej roli gleb dla wód podziemnych [W:] Kleczkowski A. S (red.) — Metodyczne podstawy ochrony wód podziemnych, AGH: 155–180.