

Geneza mis jeziornych Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego: hipotezy a rzeczywistość rozwoju krasu węglanowego

Bronisław Janiec¹



The origin of lake basins in the Łęczna-Włodawa Lakeland: hypotheses and reality of carbonate karst development. *Prz. Geol.*, 62: 257–266.

A b s t r a c t: The article concerns the controversy on the four hypotheses of karst origin of lake basins in Upper Cretaceous carbonates of the Łęczna-Włodawa Lakeland (central-eastern Poland; Fig. 1). The hypotheses assume that the lake basins (Fig. 2) developed in the Holocene with the active morphogenetic participation of subartesian waters. The main problem is the lack of references to the laws of thermochemistry and kinetics of dissolution of carbonate rocks.

In the Ca^{2+} and HCO_3 concentrations in the medium solution (Tab. 1), rationally adopted for this work, the values of the enthalpy, entropy and Gibbs potential/free energy have been calculated (formulas: 9, 10 and 11).

Using the conductometric method (Tab. 2, Figs. 3 and 4), the kinetics of dissolution of carbonate basement rocks, i.e. reaction rate v (formula 13), rate constant k (14a), and reaction half-life $t_{1/2}$ (15), have also been determined.

These investigations show that the theses formulated in the hypotheses are not acceptable. The rationale for such an assessment is the incompatibility of the assumptions of the hypotheses with the first and second law of thermochemistry. The second important reason is the ignoring of chemical kinetics as an indirect indicator of the time of the formation of the karst features. According to the author, the main period of the formation of lake basins, in terms of their origin, should be associated with palaeokarst of Neogene deposits.

Keywords: lake basins, carbonate karst, controversy, Łęczna-Włodawa Lakeland (central-eastern Poland)

Pierwsze publikacje wyjaśniające procesy morfologii krasu węglanowego ukazały się w Europie na przełomie XIX i XX w. (Cvijč, 1893, 1918; Grund, 1903, 1910). Fakt ten, tak jak i płytkie występowanie górnokredowych skał węglanowych na Polesiu, był impulsem do tworzenia koncepcji odnoszących się również do krasowej genezy mis jezior tam występujących.

W ubiegłym wieku powstały cztery bardziej znane hipotezy krasowej genezy mis jeziornych Polesia (w tym Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego na Polesiu Lubelskim (ryc. 1).

Opublikowanie tymczasowych hipotez nie obliżowało autorów do poszukiwania uzasadnienia swoich tez w eksperymencie naukowym. Były to domniemania, ułatwiające wyznaczanie kierunków przyszłych poszukiwań i badań, dążących do potwierdzenia lub zakwestionowania tez poprzez dane eksperymentalne. Natomiast inni autorzy, posilający się bezkrytycznie tymi hipotezami, awansowali istniejące tezy do rangi swoistego „paradygmatu”.

Przedmiotem rozważań w prezentowanej pracy jest badanie możliwości tworzenia się form rzeźby Polesia według przedstawionych w hipotezach głównych założeń, jednak w ścisłej kontroli zgodności prezentowanych tez z zasadami termochemii i kinetyki przebiegu procesów, traktowanych tu jako *conditio sine qua non*. Autor zastrzega, że niniejszy tekst nie jest kolejną hipotezą na temat krasowej genezy mis jeziornych badanego obszaru. Uważa jednak, że ten kierunek dalszych poszukiwań rozwiązania genezy mis jezior poleskich jest właściwy. Dodać należy, że jeziora występujące na Pojezierzu Łęczyńsko-Włodawskim tkwią z reguły w utworach plejstocenских. Z tego też powodu badanie morfogenezy mis jeziornych tego obszaru, w dodatku nie będącego pod bezpośrednim wpływem ostatniego zlodowacenia (vistulianu), napotyka na powa-

żne trudności. Warunkiem rozwiązania problemu jest przestrzeganie zasad termodynamiki i kinetyki rozpuszczania skał węglanowych.

W wymienionych niżej hipotezach przyjmuje się, że wiek mis w sensie genetycznym należy wiązać z okresem holocenu (około 10–12 tys. lat temu); w jednym przypadku zakłada się, że niektóre z tych form istniały już przed zlodowaczeniem środkowopolskim, a nawet wcześniej.

ROZWÓJ POGLĄDÓW NA KRASOWĄ GENEZĘ MIS JEZIORNICH

Pierwsza hipoteza w ponad stuletniej historii badań, dotycząca genezy jezior na Polesiu Wołyńskim, została opublikowana przez geologa P. Tutkowskiego (1898, 1911 oraz inne prace), który wiązał powstanie mis jeziornych z procesami krasowymi z udziałem wód artezyjskich (*samo-bitnyje artieżjanskije kluči*). Zdaniem tego autora, wody podziemne o napiętym zwierciadle przemieszczały się kolektorami wzdłuż linii spękań tektonicznych, które w sprzyjających warunkach wypływały w formie limnokrenów ascensyjnych, rozpuszczając skały węglanowe. Długotrwałe ubytki masy skalnej (rozpuszczanie) miały prowadzić do powstania nawet głębokich mis typu krasowego (np. Jez. Świtaż – 58,4 m głębokości).

W latach 30. XX wieku powstała druga, zbliżona w treści hipoteza. Jej autorzy, Lencewicz (1931, 1937) i Rühle (1935), wiąжали powstanie głębokich zagłębień jeziornych również z wiodącym udziałem wód podziemnych typu artezyjskiego. Dodatkowy argument miał stanowić fakt, że wiele jezior krasowych występujących na tym obszarze nie zamarza w okresie zimy (Lencewicz, 1937). Podkreślano tu również doniosłe znaczenie litologii i cech fizykochemicznych węglanowego podłoża kredowego w przebiegu

¹ Wydział Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Al. Kraśnicka 2 cd, 20-718 Lublin; brjan2@wp.pl (emerytowany profesor).



Ryc. 1. Rozmieszczenie jezior na Pojezierzu Łęczyno-Włodawskim
Fig. 1. Distribution of lakes in the Łęczyno-Włodawa Lakeland

zjawisk krasowych na badanym obszarze. Wyrazem zachowawczej postawy w tej kwestii był np. pogląd Kondrackiego, który w pełni akceptował hipotezę krasowo-morfotwórczej roli kryptoartezyjskich limnokrenów w tworzeniu się mis jeziornych na Polesiu. Opinia ta była prezentowana m.in. w czasie wycieczki naukowej Ogólnopolskiego Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geograficznego w 1994 r. nad jeziorem Świtaż na Pojezierzu Szackim na Ukrainie (ryc. 1).

Kolejna hipoteza, powstała w latach 50. ub. wieku, genetycznie wiązała powstanie mis jeziornych również z procesami krasowymi (Wilgat, 1949) i odnosiła się do ponad 60 jezior po zachodniej stronie Bugu (ryc. 1). Przedstawił ją Wilgat (1954) w szczegółowej monografii jezior łęczyno-włodawskich (z późniejszymi uzupełnieniami: Wilgat, 1965, 1994, 2002; Wilgat i in., 1991). Autor ten jako pierwszy przypisał wodące znaczenie w przebiegu zjawisk krasowych wodom opadowym infiltrującym w podłoże, co było i jest w tej hipotezie nową i najważniejszą tezą. To również pierwsza koncepcja odnosząca się wprost do jezior Pojezierza Łęczyno-Włodawskiego.

W sensie genetycznym T. Wilgat podzielił jeziora na dwie grupy, zależnie od ich głębokości:

- 1) płytkie – powstałe jako efekt krasowienia skał podłoża, po udrożnieniu przepływów wertykalnych w podłożu kredowym;
- 2) głębokie – powstałe w wyniku powolnego obniżania się gruntu po ustąpieniu zmarzliny i „wchłaniania” plejstoceńskich utworów luźnych przez/w istniejące już leje krasowe lub szczeliny tektoniczne w podłożu węglanowym.

Formy te były modelowane jednocześnie przez procesy chemicznego rozpuszczania (generalnie holoceni kras reprodukowany w obydwu przypadkach). Autor ten zwraca też uwagę na to, że wszystkie jeziora najgłębsze (i wiele płytkich) charakteryzują się zarysem linii brzegowej kształtem zbliżonym do koła oraz równie kolistym i regularnym układem izobat (ryc. 2).

Czwartą hipotezę powstania jezior łęczyno-włodawskich przedstawił H. Maruszczak (1966a). Podejmując dyskusję nad тезami T. Wilgata (1954), autor ten wprowadził nowe elementy do koncepcji powstania zagłębień, odnoszące się m.in. do starszego wieku jezior (przed allerodem). Przyjął też, podobnie jak T. Wilgat, generalnie krasową genezę jezior, jednak z wiodącą rolą wód subartezyjskich w morfogenezie mis jezior najgłębszych. Wyróżnił także misy jezior płytkich, jako odmienną grupę form morfologicznych, genetycznie zbliżonych do lejów krasowych (Maruszczak, 1966b).

TERMOCHEMIA WĘGLANÓW

Dla przejrzystości treści pracy wzory i obliczenia do artykułu oraz niektóre wyjaśnienia umieszczono w załączonym na końcu artykułu dodatku, a potrzebę ich egzemplifikacji ułatwiają kolejne numery tych informacji (np. 8). Ponadto, w obliczeniach i w tekście pracy stosowana jest termodynamiczna skala Kelwina; $T = 298\text{K}$ – odpowiednik 25°C . Uzasadniony w tekście wyjątek ($T = 283\text{K}$)

stanowią obliczenia i interpretacje wyników w rozdziale dotyczącym kinetyki procesów rozpuszczania węglanów.

Termodynamika klasyczna śledzi makroskopowe zachowanie się substancji w stanie równowagi termodynamicznej. Funkcje stanu w termochemii opisują: energia wewnętrzna układu U (1), entalpia (ciepło reakcji) H , entropia S i potencjał termodynamiczny G . Wartość każdej funkcji stanu określona jest jednoznacznie tylko jako parametr stanu (ΔX), którego zmiana zgodnie z prawem Hessa (vide: dodatek punkt 5) jest równa wprost różnicy wartości stanu końcowego (X_2) i początkowego (X_1) danego układu (2).

Zgodnie z międzynarodową konwencją każdy rodzaj energii doprowadzanej z otoczenia do układu, tj. jako ciepło Q lub praca W , ma znak plus (pomijany graficznie), natomiast Q lub W , przekazywane przez układ otoczeniu, ma znak minus (3). Należy zatem ściśle przestrzegać tej konwencji w obliczeniach termochemicznych.

W pracy przedstawiono sposoby obliczania zmian wyżej wymienionych funkcji termodynamicznych na przykładzie wartości standardowych (ΔX°), korzystając z literatury podręcznikowej (Muxart & Birot, 1977; Drapała, 1978; Sobczyk & Kiszka, 1981; Całus, 1983; Demichowicz-Pigoniowa, 1984; Hem, 1985; Pajdowski, 1985; Dobkowska & Pazdro, 1986). Z kolei obliczenia te umożliwiły określenie wartości niestandardowych funkcji stanu dla roztworów rzeczywistych głównego piętra wodonośnego obszaru kredy lubelskiej, w obrębie którego powstały misy jeziorne.

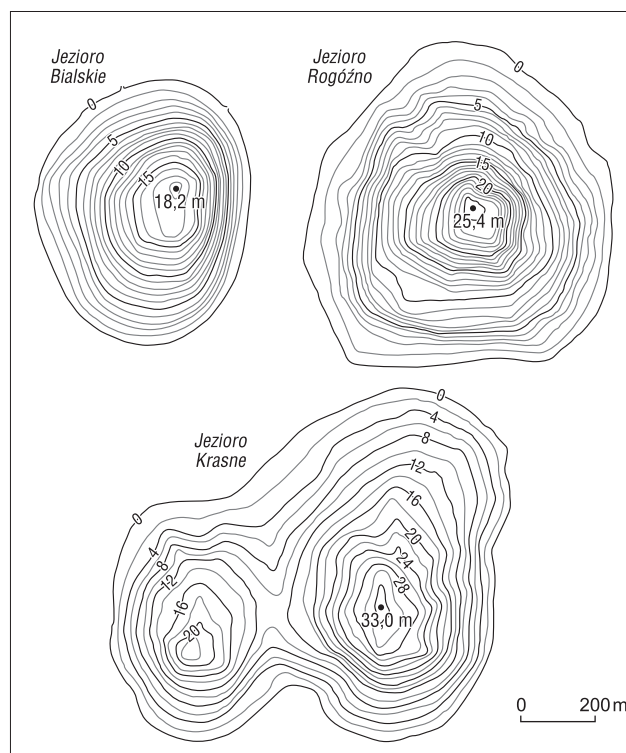
Przebiegowi reakcji chemicznych towarzyszy rozrywanie i tworzenie się nowych wiązań, a wraz z tym pojawia się efekt energetyczny. Wartością podstawową w obliczeniach jest tu standardowa entalpia tworzenia związku chemicznego ΔH° (4) (ciepło reakcji), jaka towarzyszy syntezie jednego mola (tu: kalcytu) w warunkach standardowych: $T = 298\text{K}$ (5) oraz p (ciśnienie) = 1 atm.

Drugą zasadę termodynamiki, również w odniesieniu do reakcji chemicznych, można zdefiniować jako dążenie układu do stanu równowagi, tj. do najniższego poziomu energetycznego, czyli maksymalnego dla danego układu wzrostu entropii (nieuporządkowania atomów, jonów, cząsteczek).

Rozpuszczanie w wodzie węglanu wapnia jest procesem samorzutnym. Tego typu reakcje są makroskopowo nieodwracalne (ciepło reakcji). O kierunku przebiegu procesu decydują tu dwie przeciwstawne siły napędowe przemiany: dążenie układu do zmniejszenia entalpii ΔH , z jednoczesnym dążeniem do wzrostu entropii ΔS . Wymienione siły decydują o kierunku przebiegu procesu, a ich suma algebraiczna daje nową funkcję termodynamiczną – ΔG – potencjał termodynamiczny Gibbsa, inaczej energia/ entalpia swobodna (Gibbsa). Ujemna wartość ΔG jest wskaźnikiem, że możliwy jest dalszy samorzutny przebieg reakcji, a jej wartość równa lub bliska zeru określa równowagę termodynamiczną badanego układu.

Zwraca tu uwagę fakt, że znajomość obliczeń (X°) z wykorzystaniem stosownych wartości z tablic określających właściwości termochemiczne pierwiastków i związków nieorganicznych oraz funkcji termodynamicznych jonów w roztworach wodnych, ułatwiła określenie standardowych charakterystyk termochemicznych dla wód węglanowych (indeks dolny R oznacza roztwór):

$$\Delta H_R^\circ = -12,320 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5b),$$



Ryc. 2. Plany batymetryczne wybranych jezior (Wilgat, 1954)
Fig. 2. Bathymetric map of selected lakes (after: Wilgat 1954)

$$\Delta S_R^\circ = 4,589 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (6c),$$

$$\Delta G_R^\circ = -7,731 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7a).$$

gdzie:

ΔH – entalpia,

ΔS – entropia,

ΔG – entalpia swobodna (Gibbsa).

W rozważaniach dotyczących zasadności tez w omawianych hipotezach krasowej genezy mis jeziornych badanego obszaru przydatne są jednak rzeczywiste wartości parametrów stanu wód węglanowych. Przeprowadzenie badań na wodach naturalnych pojezierza było jednak niemożliwe, gdyż użytkowane na tym obszarze płytkie poziomy wodonośne były i są znacznie zanieczyszczone antropogenicznie (Janiec i in., 1988; Wilgat i in., 1997). Jednocześnie było nierealne, wobec braku środków finansowych, wykonanie odwiertów hydrobadawczych do stropowych horyzontów wodnych górnokredowego piętra wodonośnego na tym obszarze.

Alternatywnym rozwiązaniem problemu są obliczone wartości parametrów stanu dla roztworów dobrze rozpoznanych źródeł pobliskiego Roztocza (Janiec, 1989/1990, 1995, 1997a), położonego około 70 km na południe od badanego obszaru (ryc. 1). Drenowane tam zlewnie zbudowane są również z utworów węglanowych górnej kredy i miocenu. Podobną litostratygrafią cechowało się podłoże badanego subregionu jeszcze w pliocenie. Dokumentuje to m.in. współczesna czapa wapieni miocenijskich (Wilgat, 1963) na kredowym guzie ostańcowym Andrzejowa (ryc. 1). Ponadto, rozpuszczanie skał węglanowych obydwu obszarów przebiega porównywalnie, co zostanie uzasadnione w kolejnym rozdziale artykułu.

Wody źródeł średniej i dużej wielkości (w przedziale $10\text{--}300\text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; *vide* tab. 1) należą do najbardziej typowych wód węglanowych na Lubelszczyźnie. Ich własności ukształtowane zostały w warunkach układu zamkniętego, który nie wymienia z otoczeniem zarówno masy, jak i energii.

Za układ zamknięty przyjmuje się generalnie całe Roztocze; w badanym przypadku – zasięg zasadniczego poziomu wodonośnego piętka kredowego. Zasadność określonego układu jest udokumentowana *explicite*, i to metodami zarówno hydrologicznymi (hydrogeologia, bilans wodny, reżim źródeł), jak i hydrogeochemicznymi (poziom zmineralizowania wód, zawartość rozpuszczonych węglanów i podatność skał na procesy hydrolizy (Janiec, 1989/1990, 1997, 2007b).

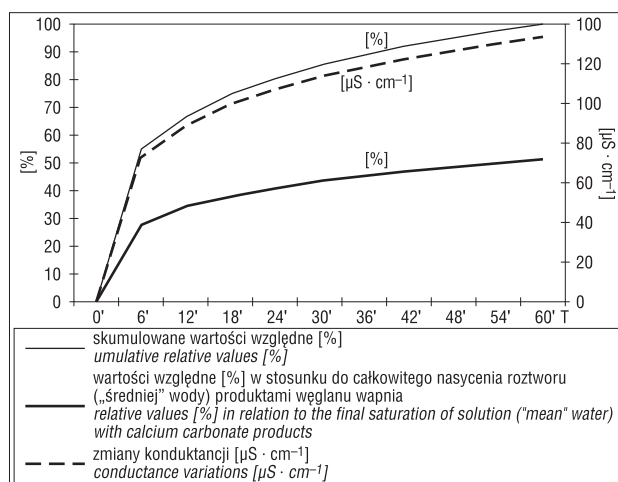
W procesie infiltracji wód opadowych przez stropowe utwory strefy aeracji badanego regionu, a zawierające choćby niewielkie ilości minerałów węglanowych (np. depozycje z podsiązków kapilarnych), proces rozpuszczania CaCO_3 rozpoczyna się natychmiast (Janiec, 1997a; tab. 2; ryc. 3 i 4). W takich przypadkach węglanowe procesy fizykochemiczne przebiegają w glebie w układzie otwartym. Ilość domniemanych produktów węglanowych, jakie wprowadza woda inicjalna do układu zamkniętego, nie ma wpływu na końcowy poziom rozpuszczonych minerałów.

W pedosferze wody wzbogacają się w bezwodnik kwasu węglowego (nawet ok. $100\times$ lub więcej; por. pCO_2 w tab. 1), i to jest pewne, aczkolwiek ilościowo uzależnione od intensywności procesów mineralizacji substancji organicznej przez bakterie heterotroficzne.

Poziom iluwalny w przekroju glebowym należy traktować jako granicę układów: otwarty/zamknięty. Zatem dalsze przenikanie wody grawitacyjnej do strefy saturacji oraz wszelkie inne procesy fizykochemiczne należy traktować jako przebiegające już w systemie zamkniętym. Powyższy schemat jest warunkiem koniecznym zaistnienia w ogóle czynnika generującego proces rozpuszczania w tym układzie (agresywność; zarówno woda, jak i CO_2 są reagentami). Ciśnienie parcjale CO_2 rezerwuaru okresowo relatywnie zmienia się, warunkowane pCO_2 świeżej wody. Z kolei warunki „brzegowe” dla wody grawitacyjnej są generalnie niezmiennie (tożsame).

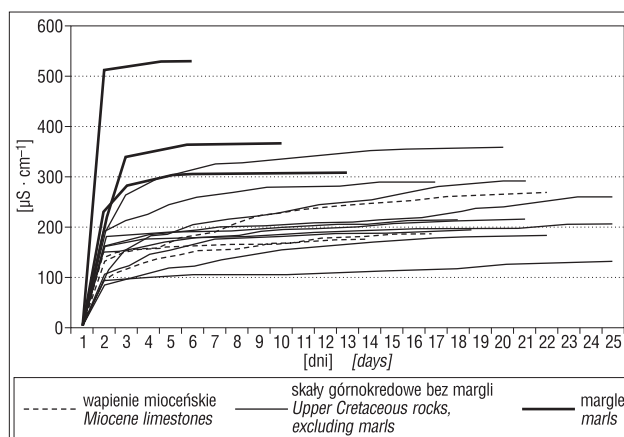
W tak określonej przestrzeni układu zamkniętego wraz z reagentami kontynuowany jest (rozpoczęty w układzie otwartym) proces rozpuszczania węglanów. Względne proporcje CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- i CO_3^{2-} ciągle zmieniają się, a w ślad za tym zmieniają się wartości pH wody, które są wskaźnikiem względnych proporcji tych specjacji w wodzie. Po zakończeniu procesu rozpuszczania ustala się równowaga tego gazu w relacji: CO_2 równoważne z produktami węglanowymi – CO_2 atmosfery rezerwuaru (prawa Henry'ego i Daltona). Wskaźnikiem stanu równowagi termodynamicznej jest wartość pH wody na wypływach źródłanych; stała w długich okresach roku.

Granice dolną omawianego układu stanowi płaszczyna ekwipotencjalna spągowej strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Poniżej tej granicy występują wody apotamiczne o przepływach wieloletnich w relacji: infiltracja–drenaż–wypływ na powierzchnię (Heath, 1983; Janiec, 2007a). W strefie tej zjawiska dynamiczne związane z rozpuszczaniem są zredukowane do zera ($\Delta G_R = 0$), a inne – spowodowane – polegają głównie na reakcjach jonowy-



Ryc. 3. Kinetyka rozpuszczania skał węglanowych górnej kredy i miocenu, w okresie pierwszej godziny eksperymentu (układ otwarty)

Fig. 3. Dissolution kinetics of Upper Cretaceous and Miocene carbonates during the first hour of experiment (open system)



Ryc. 4. Kinetyka rozpuszczania skał węglanowych w okresach pełnego cyklu nasycenia

Fig. 4. Dissolution kinetics of carbonate rocks during a full saturation cycle

miennych (entropia). Wiek tych wód określa się badaniami izotopowymi.

W przekonaniu autora, kwestionowanie wyżej opisanej dynamiki zjawisk w naturalnym układzie zamkniętym równa się wykluczeniu istnienia w hydrogeochemii układu zamkniętego w ogóle, ale to zaprzeczaloby faktom.

Wybrane parametry hydrochemiczne wód drenujących górnokredowe i miocenijskie piętra wodonośne Roztocza zestawiono w tabeli 1. Dane w tabeli odnoszące się do cyfr 1 i 2 dotyczą wód źródłanych odpowiednio o najniższych i najwyższych wartościach badanych cech, natomiast symbol Σ_{sr} wyraża cechy tzw. wody średniej z wielu wypływów, której przewodność właściwa (283K) wynosi około $400\text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Zaprezentowano w ten sposób zarówno zakres zmienności wybranych parametrów wód podziemnych, jak i własności uśrednione (Σ_{sr}). Niektóre z nich, np. dla średniej wody piętka górnokredowego, warto wyrazić w formie bardziej czytelnej niż w tabeli 1. Tak np. CO_2 w ilości $106\text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ oznacza ilość tego gazu jako reagenta z CaCO_3 , stężenie (masa) $\text{Ca}^{2+} = 96,8\text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{HCO}_3^- = 343\text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a Ca_{Tot} jest stężeniem wapnia

Tab. 1. Wybrane parametry wód źródlanych dwu pięter wodonośnych Roztocza górno-kredowego i miocenijskiego (układ zamknięty; Janiec, 1997)**Table 1.** Selected parameters of spring water from two multi-aquifer systems of Roztocze Upper Cretaceous and Miocene systems (closed system; Janiec, 1997)

Źródło lub suma źródeł Spring/sum of springs	Q [dm ³ · s ⁻¹]	pH [-log H ⁺]	pCO_2 [-log CO ₂]	Ca^{2+} [mol · dm ⁻³]	HCO_3^- [mol · dm ⁻³]	I [mol · dm ⁻³]	Ca_{Tot} jako in the form of CaCO ₃	ΔG_R [J · Ca _{Tot} ⁻¹]
Źródła zasilane przez górno-kredowe piętro wodonośne (Cr) Springs recharged by Upper Cretaceous multi-aquifer system (Cr)								
1	10–15	7,36	1,4155	0,00203	0,00390	0,00685	0,00203	-15,7
2	250–290	7,00	1,285	0,00275	0,00650	0,010093	0,00275	-21,3
$\Sigma_{sr.}$	(Σ) 1190	7,09	1,339	0,002415	0,00562	0,00896	0,002415	-18,7
Źródła zasilane przez miocenijskie piętro wodonośne (Tr) Springs recharged by Miocene multi-aquifer system (Tr)								
1	15–20	7,49	1,516	0,001605	0,00295	0,00579	0,001605	-12,4
2	20–30	7,32	1,405	0,002075	0,00436	0,00632	0,002075	-16,0
$\Sigma_{sr.}$	(Σ) 450	7,33	1,454	0,001850	0,00403	0,00685	0,001850	-14,3

1 – źródła o najniższych wskaźnikach hydrogeochemicznych; 2 – źródła o wskaźnikach najwyższych; $\Sigma_{sr.}$ – wartości uśrednione (z wielu) źródeł; Q – wydajność źródeł; pCO_2 – ciśnienie parcjale CO₂; I – siła jonowa; Ca_{Tot} – całkowita ilość wapnia w roztworze jako CaCO₃ (tj. Ca²⁺, CaHCO₃⁺ i CaCO₃⁰ łącznie); ΔG_R – potencjał termodynamiczny roztworu wodnego.

1 – springs with lowest hydrochemical indicators; 2 – springs with highest indicators; $\Sigma_{sr.}$ – average values from many springs; Q – spring discharge rate; pCO_2 – CO₂ partial pressure; I – ionic strength; Ca_{Tot} – total amount of calcium in solution in the form of CaCO₃ (i.e., the sum of Ca²⁺, CaHCO₃⁺ and CaCO₃⁰); ΔG_R – Gibbs thermodynamic potential.

pomnożonym przez 2,5 = CaCO₃ (co wynika ze stosunków molowych tych specjacji). W formie wyrażenia Ca_{Tot} podkreśla się, że w analitycznie określonej wartości kationu Ca²⁺ tkwią dyskretnie również kompleksy CaHCO₃⁺ i molekuly CaCO₃⁰. Aczkolwiek w niniejszej pracy dwie ostatnie formy wapnia potraktowano kwalitatywnie, to ich stężenia można określić za pomocą wzorów (Picknett, 1973).

Obliczono zatem wartości funkcji w stanie równowagi termodynamicznej dla „średniego” roztworu piętra górno-kredowego o stężeniu $Ca_{Tot} = 0,002415 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jako iloczyn tego stężenia i wartości ΔH_R^o , ΔS_R^o i ΔG_R^o (wg wzorów 5b, 6c i 7a). Uzyskane wyniki to:

$$\Delta H_R = -0,02975 \text{ kJ} \cdot Ca_{Tot}^{-1} \quad (8),$$

$$\Delta S_R = 0,01108 \text{ kJ} \cdot Ca_{Tot}^{-1} \quad (9),$$

$$\Delta G_R = -0,01867 \text{ kJ} \cdot Ca_{Tot}^{-1} \quad (10),$$

$$\Delta G_R \approx -18,7 \text{ J} \cdot Ca_{Tot}^{-1},$$

$$\text{czyli} \approx -4,5 \text{ cal}_{th} \cdot Ca_{Tot}^{-1} \quad (10a).$$

gdzie:

ΔH – entalpia,

ΔS – entropia,

ΔG – entalpia swobodna (Gibbsa)

cal_{th} – kaloria termochemiczna = 4,184 J (D. Fenna „Jednostki miar”; Leksykon, Świat Książki, Warszawa 2004; tytuł oryg.: Dictionary of Weights, Measures and Units, Oxford University Press, 2002).

Prezentacja obrazowa wartości wolnej energii Gibbsa (ΔG_R): jest to ilość ciepła (10), która jest konieczna do podniesienia temperatury wody o 1° w masie zaledwie 4,5 g (czyli 4,5 mL). W tym kontekście należy raz jeszcze podkreślić, że ΔG_R jest miarą równowagi między ΔH_R i ΔS_R ; jest miarą tendencji układu do wchodzenia w reakcję dysocjacji, stąd jest najważniejszą funkcją termodynamiczną. W badanym przypadku stanowi dowód braku podstaw do

uznania prawdziwości tez zawartych w hipotezach co do domniemanej agresywności wód podziemnych wobec skał węglanowych.

Dla ścisłości należy dodać, że w obliczeniach powyższych nie uwzględniono niewielkich ilości rozpuszczonego węglanu magnezu. W wyniku tego po zakończeniu reakcji dysocjacji ustala się równowaga na poziomie: >0% substratów oraz <100% produktów w stosunku do teoretycznie oczekiwanych.

Znacznie zbliżone parametry do występujących na Roztoczu (naturalnie poza pH) stwierdzono w wodach rzecznych dwu cieków południowej części Polesia Lubelskiego; rzeki Świnki (ryc. 1) i rzeki Mogielnicy (zlewnia położona nieco na południe od dolnej ramki ryc. 1). W roztworach wodnych tych cieków dominują dwa jony o średnich stężeniach: Ca²⁺ około 0,00245 mol · dm⁻³, HCO₃⁻ – 0,00436 mol · dm⁻³, a siła jonowa tych roztworów $I = 0,00759 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Już z pobieżnego porównania zawartości Ca²⁺ i HCO₃⁻ w wodach wymienionych cieków i wodach źródlanych piętra kredowego Roztocza (tab. 1) wynika, że obliczenie parametrów stanu dla roztworów roztoczańskich, a następnie ekstrapolacja tych wyników na obszar Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego są uzasadnione, mimo podwyższonych wskaźników antropogenów w rzekach.

KINETYKA ROZPUSZCZANIA WĘGLANÓW

W dokumentowaniu prawdopodobieństwa powstawania form krasowych niezbędna jest również wiedza z zakresu kinetyki procesów fizykochemicznych rozpuszczania węglanów. W domniemanej agresywności wód subartezyjskich i ich roli morfotwórczej istotna jest znajomość szybkości reakcji rozpuszczania substratów węglanowych. Kluczowym zagadnieniem jest poznanie zależności tej szybkości od zmieniających się wraz z jej postę-

pem stężeń reagentów, w wyniku czego jest ona funkcją czasu. Najogólniej, szybkość reakcji rozpuszczania skał (v_{sr}) jest stosunkiem przyrostu stężenia produktu lub ubytku substratu Δc do czasu Δt (11). W badanym przypadku są to proste reakcje homogeniczne pierwszego rzędu ($A \rightarrow B$), przebiegające bez etapów pośrednich, w układzie jednolitym (homogenicznym), tu w fazie ciekłej. Ponadto, są to procesy nieodwracalne (ciepło reakcji!). Poza rzędem reakcji istotnymi parametrami określonymi empirycznie w niniejszej pracy są: szybkość reakcji (12), współczynnik proporcjonalności k (13), nazywany także stałą szybkości reakcji, której postać zależy od rzędu reakcji, a także od okresu półtrwania reakcji $t_{1/2}$, czyli od połowicznej przemiany (14). Ze względu na objętość artykułu i niewielkie zniekształcenie wyników badań, prezentując w tym tekście reakcje kinetyczne, pominięto teorię dyfuzyjną Nernsta, dotyczącą rozpuszczania substancji stałych w cieczach.

Określenie wyżej wymienionych parametrów umożliwił zaprogramowany eksperyment laboratoryjny.

Opis eksperymentu

Spośród bogatej kolekcji skał węglanowych z obszaru Lubelszczyzny, jaką dysponuje autor, wytypowano 17 próbek do badań rozpuszczalności. W zestawie były to: trzy próbki wapieni mioceńskich (wapień detrytyczne, litotamniowe i rafowe z *Haliotis*), po trzy substraty sedimentów górnokredowych, tj. gezy, opoki, margle i wapień typu kredy piszącej oraz dwie próbki opoki marglistej.

Podstawową metodą badania były pomiary konduktometryczne roztworów wodnych, będących w stałym kontakcie z okruskami skalnymi, przy ciśnieniu cząstkowym CO_2 zbliżonym do atmosferycznego i temperaturze pokojowej ($\approx 291\text{--}293\text{K}$; pomieszczenie laboratoryjne). Próbki przeznaczone do eksperymentu były wcześniej rozdrobnione do frakcji 2–5 mm, a masa każdej z 17 powietrznie suchych odważek wynosiła 30 dag (tj. około 20 cm^3). Tak przygotowane okruski skalne przemyto na sicie pod bieżącą wodą redestylowaną, a po wysuszeniu umieszczono w zlewkach. W eksperymencie wykorzystano zlewki laboratoryjne o pojemności $1,0\text{ dm}^3$ i powierzchni dna $60,8\text{ cm}^2$. Uznano *a priori*, że w procesie rozpuszczania w każdym przypadku substrat był w nadmiarze. Następnie każdą próbkę skalną zalewano wodą redestylowaną o objętości 600 mL, a po upływie 6 minut wykonywano pierwszy pomiar przewodnictwa właściwego, po czym mieszano stosowną łyżką zawartość zlewki, czyniąc jeden ruch okrężny po dnie naczynia, a następnie przykrywano luźno miękkim sączkiem (ochrona przed zanieczyszczeniem cząstkami stałymi z otoczenia układu). W identyczny sposób wykonano 9 następných pomiarów; łącznie 10 w okresie godziny w każdej z 17 próbek. Pomiary wykonano konduktometrem sieciowym Radelkis OP-205/1 o dużej precyzji odczytów (12 podzakresów).

Zgodnie z założeniem projektu eksperyment przebiegał w warunkach układu otwartego, tzn. system mógł swobodnie wymieniać z otoczeniem zarówno energię (tu: ciepło), jak i masę (tu: CO_2). Po zakończeniu pomiarów przystąpiono do opracowania wyników badań. Do obliczeń wskaźników (v , k , $t_{1/2}$) nie wykorzystywano wartości pochodzących wprost z pomiarów konduktometrycznych (k), lecz poddano pewnej obróbce. Sprowadzono wyniki do temperatury wzorcowej 283K (tj. 10°C ; Janiec 1997b)², które następnie dzielono przez średni współczynnik aktywności γ_{\pm} (15). W ten sposób uzyskano z przewodnictw odpowiadających aktywności sumy jonów w elektrolicie κ , wartości stężeniowe K (16). Dla elektrolitów węglanowych badanego obszaru (w roztworze głównie Ca^{2+} i HCO_3^-) średni współczynnik aktywności, wynikający z granicznego prawa Debye'a-Hückela, został wystarczająco dokładnie określony przez autora (Janiec, 1997a, b) formułą empiryczną (17).

Z kolei w obliczeniach nie posługiwano się bezpośrednio wartościami K , lecz różnicą: $K_{fin} - K_t$. W zapisie tym symbolem K_{fin} oznaczono średnią wartość przewodnictwa zamykającego pełny cykl badań wszystkich próbek, tj. do czasu dwu kolejnych końcowych pomiarów o powtarzającej się wartości. Przeciętną K_{fin} określono na $260,6\text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ i traktowano w obliczeniach jako wartość referencyjną.

W okresie pierwszej godziny badań pomiary powtarzano w interwałach sześciu minut ($6'$). Po upływie pierwszej godziny badania kontynuowano, powtarzając pomiary w tym dniu jeszcze dwukrotnie. Podobnie (2 razy) w dniu następnym, a w pozostałym okresie jeden raz na dobę, do czasu (9–24 doby) stabilizacji odczytów rzędu $\Delta\kappa = \pm 2\text{ }\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. Przykładowe wartości dynamiki zmian przewodnictwa właściwego „średniej” wody w 6 i 12 minucie kształtowały się następująco: po czasie $6'$: $260,6 - 72,8 = 187,8\text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (jako różnica wartości referencyjnej i wartości pierwszego pomiaru) i po $12'$: różnica $260,6 - 88,75 = 171,85\text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ itd. Wyniki pomiarów i obliczeń z pierwszej godziny badań zamieszczono w tabeli 2. Wybrane wartości z pierwszej godziny eksperymentu wstawiano do wzorów precyzujących parametry v , k oraz $t_{1/2}$ i uzyskano wartości:

$$v = 1,49\text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{minuta}^{-1} \quad (13),$$

$$k = 0,011 \cdot \text{minuta}^{-1} \quad (13a),$$

$$t_{1/2} = 61,9\text{ minuty} \quad (14).$$

gdzie:

v – szybkość reakcji,

k – współczynnik,

$t_{1/2}$ – okres (czas) półtrwania reakcji.

Dla pełniejszego zobrazowania efektów wykonanego eksperymentu należy pewne wartości zilustrować i opisać, wykorzystując choćby najprostsze formuły statystyczne.

Na rycinie 3 przedstawiono średnie (z 17 przypadków) zmiany stężenia produktów rozpuszczania wszyst-

² Sprowadzenie pomiarów konduktometrycznych do temperatury wzorcowej $T = 283\text{K}$ (10°C) ma uzasadnienie: temperatura wielu zjawisk przyrodniczych w Polsce zbliża się do tej temperatury (m.in. średnia temperatura roczna powietrza, temperatura wody podziemnej i skał strefy neutralnej, średnia temperatura roczna wód rzecznych i jeziornych, temperatura wód źródłanych; np. na Roztoczu i Wyżynie Lubelskiej wszystkie większe źródła (w liczbie około 200) o wydajnościach ponad $5\text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ mają w wieloletnim okresie temperaturę wody w granicach $8,0\text{--}9,5^\circ\text{C}$). Stąd przewodnictwo właściwe w tej temperaturze, przy standardowej ciepłocie badanych wód, jest bardzo bliskie wartościom naturalnym. Uwaga: wzrost temp. o 1° odpowiada wzrostowi przewodności właściwej κ (K) o około 2%.

Tab. 2. Wyniki okresowych pomiarów i obliczeń wartości konduktancji (K'_{283}) badanych roztworów wodnych
Table 2. Results of periodic measurements and calculations of conductance values (K'_{283}) of analysed water solutions

Parametry Parameters	Wartości Values										
Czas t [minuty] Time t [minutes]	0'	6'	12'	18'	24'	30'	36'	42'	48'	54'	60'
K'_t [$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]	0	72,8	88,75	99,2	106,7	113,3	118,1	122,7	126,3	129,7	133,1
$K'_{fin} - K'_t$ [$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]	260,6	187,8	171,85	161,4	153,9	147,3	142,5	137,9	134,3	130,9	127,5

K'_{fin} – konduktywność przy całkowitym nasyceniu – wartość referencyjna; K'_t – konduktywność po czasie t (np. 6', 12' itd.)

K'_{fin} – conductivity at final saturation state reference value; K'_t – conductivity after time t (e.g., 6', 12' etc.)

kich skał łącznie, wyrażone przewodnictwem właściwym roztworu K' .

Dokładniejsza analiza danych pomiarowych wskazuje, że po pierwszych 6 minutach (pierwszej godziny) przyrost produktów wyniósł średnio 54,7%, co stanowiło jednocześnie 27,8% średniego całkowitego nasycenia roztworu produktami CaCO_3 . Stosując podobną kolejność opisu zjawiska, stwierdzono, że po upływie pierwszych 30 minut względne wartości wynosiły odpowiednio: 85,1% i 43,5% oraz po pełnej godzinie – 100% i (około) 51,0% nasycenia całkowitego. Po pierwszej dobie średnie nasycenie wynosiło $159 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, tj. 60,9% przebiegu zjawiska w ogóle, przy dyspersji względnej 51,0–96,6% (ryc. 4).

W kinetyce rozpuszczania zarówno utworów węglanowych kredy lubelskiej, jak i wapieni miocenówskich zwracają uwagę również inne wartości. Przed upływem pierwszej doby co najmniej 50% całkowitego nasycenia uzyskała 16/17 badanych próbek. Średnie nasycenie roztworów na poziomie 75% stwierdzono po upływie około 3,2 doby. W odniesieniu do poszczególnych typów skał, wartość względną 95% całkowitego nasycenia (w dobach; d.) określono po upływie następujących przedziałów czasu: margle – 2,3 d. (ryc. 4), opoki margliste – 9,5 d., wapień miocenówski – 11,3 d., wapień typu kredy piszącej – 12,3 d., gezy wapniaste – 12,4 d. oraz opoki – 18,7 d. Końcowe 5% nasycenia ($\approx 13,0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) roztwory osiągnęły w czasie kolejnych $48 \div 96^{\text{h}}$, przy dyspersji $\kappa = 9 \div 18 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Na uwagę zasługuje także fakt, że podobnie do przyrostu przewodności stwierdzono równie gwałtowne zmiany pH badanych wód. Po upływie pierwszych 6 minut odczyn badanych roztworów zmienił się od niemal kwaśnego do słabo zasadowego (średnio od 5,40 do 8,15 jednostki pH ; Muxart & Birot, 1977). W pozostałym okresie, tj. do zakończenia badań, jego wartość utrzymywała się na poziomie $pH = 8,11$, co wiązać należy z naturą kalcytu (Brundsen, 1985). Uzyskane wyniki badań kinetyki chemicznej stanowią drugi ważny argument do dyskusji nad krasową genezą mis jeziornych.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ponad 100-letniej historii badań nad genezą mis jezior poleskich nie ma choćby jednej hipotezy poprawnie rozstrzygającej ich pochodzenie. Zagadnienie genezy krasu poleskiego jest egzemplifikacją znacznie szerszego problemu, dotyczącego poprawności merytorycznej w interpretacji zjawisk i procesów krasowych w ogóle (np. geologia dynamiczna, geomorfologia, hydrogeochemia). Kry-

tyczna ocena dotychczasowych opracowań na temat termochemii węglanów jest wynikiem przyjęcia przez autora logicznej zasady dostatecznej racji, obowiązku nieuznawania za prawdę wszystkiego tego, co nie zostało należycie uzasadnione. Przestrzeganie tej zasady ogranicza lub wręcz wyklucza popełnienie błędu zwanego w logice *petitio principii* (dosłownie: żądanie początku).

W omawianych hipotezach krasowego pochodzenia mis jeziornych Polesia nie uwzględniono podstawowych warunków: zasad termochemii i kinetyki rozpuszczania skał węglanowych oraz następstw wynikających z przestrzegania tych praw. Przykłady nieznamośności lub lekceważenia wymienionych zasad dostrzec można również w niektórych innych pracach dotyczących procesów geodynamicznych zachodzących w strefie hiperogenicznej, co zostało już udokumentowane (Janiec, 1989/1990, 1990, 1997a, 2007a). Wagę tych obiektywnych praw z zakresu funkcjonowania przyrody usprawiedliwia skrótowe ich powtórzenie w artykule.

Pierwsza zasada termodynamiki – zasada zachowania energii – zakłada postulat istnienia energii wewnętrznej układu (Helmholtz, Hess, Mayer, Thomson). Wszystkie zjawiska zachodzące w przyrodzie, w tym samorzutne, mają uzasadnienie energetyczne, a energia traktowana jest jako niezbędny warunek przebiegu każdej reakcji. Energia wewnętrzna substratu warunkuje przebieg samorzutnych procesów rozpuszczania minerałów węglanowych w wodzie. Po wykonaniu pracy maksymalnie możliwej przemiana ustaje, gdyż układ osiągnął najniższy poziom energetyczny i najwyższy stan entropii (przykłady w niniejszym artykule: wartości funkcji „średniego” roztworu Ca_{Tot} i wyniki eksperymentu laboratoryjnego). Powyższe stwierdzenie jest najogólniej pojętą treścią drugiej zasady termodynamiki (Clausius, Gibbs, Thomson).

Mierzalny czas trwania procesu rozpuszczania oraz ilość substratów, jaka przeszła do roztworu, głównie w stanie jonowym na drodze przemiany $A \rightarrow B$, określono empirycznie, badając kinetykę procesu w układzie otwartym, w którym istnieje możliwość pozyskania masy i energii z otoczenia.

Udokumentowano tu nadspodziewanie duże znaczenie pierwszych kilku (tu: 6) minut i pierwszej godziny kontaktu wody z minerałami węglanowymi zawartymi w skałach strefy hiperogenicznej badanego obszaru. W krótkim epizodzie czasowym jednej godziny nastąpiło nasycenie elektrolitu produktami Ca^{2+} i HCO_3^- w 50%, a po upływie pierwszej doby przekroczyło 60%.

Powyższe rozważania prowadzą do następujących wniosków:

1. Wniosek generalny: wszystkie przedstawione hipotezy dotyczące krasowej genezy mis jeziornych Polesia są nie do przyjęcia lub wysoce dyskusyjne z powodu niezgodności też z zasadami termochemii i kinetyki rozpuszczania węglanów oraz w wyniku nieuznawania tych zasad dynamiki procesów w powstających sukcesywnie misach krasowych i w ich zlewniach.

2. Wody naporowe (podziemne), krążące w utworach kredy i miocenu, nie były/nie są zdolne do intensywnego rozpuszczania skał węglanowych (CaCO_3) w strefie hipergenicznej, nawet w okresach funkcjonowania tzw. krasu nagiego (przed plejstoceniem), gdyż były co najmniej bliskie nasycenia lub wręcz nasycone węglanami (wskaźniki pH , SI_{CaCO_3} , ΔH_R , ΔS_R i ΔG_R).

3. Reakcje rozpuszczania węglanów o znaczeniu morfotwórczym przebiegają w czasie znacznie krótszym niż dopływy wód podziemnych do domniemanych kryptolimnokrenów. Fakt ten wyklucza udział takich wód w procesach krasowych.

4. Wartości opadów w postglacjale i holocenie (Ralska-Jasiewiczowa & Starkel, 1991) nie wskazują na to, aby ich udział w obiegu podziemnym i aktywność fizykochemiczna (potencjał energetyczny) były porównywalne z założonymi w hipotezach potrzebami energetycznymi. Dodatkowym czynnikiem utrudniającym procesy geodynamiczne w ogóle była wieczna zmarzlina (np. w początkowym okresie postglacjalu dochodząca na Pojezierzu Łęczyńsko-Włodawskim do 90 m; Janiec, 2007a).

5. Poziom rozpuszczania węglanów zwłaszcza w systemie otwartym (który również miał udział w tworzeniu się mis jeziornych) jest zbyt niski, aby przy przewidywanym bilansie wodnym i zakładanym w hipotezach czasie geologicznym mogły wytworzyć się duże i głębokie formy krasowe. Na badanym terenie efektywność procesów rozpuszczania CaCO_3 w układzie otwartym jest niższa o około 40% w stosunku do wskaźników rozpuszczania tychże minerałów w systemie zamkniętym (zob. np. przewodność właściwą: tekst i tab. 2).

6. Istnieje problem transportu ogromnej masy skalnej w formie jonowej poza zlewnie jeziorne w czasie zakrojonym w hipotezach (np. w przypadku 7 najgłębszych mis jeziornych – około 70 mln ton; Janiec, 2007b). Zbiorniki wodne musiałyby wielokrotnie wymieniać całą masę wody w każdym roku (fikcja naukowa).

7. Należy kontynuować badania nad krasową genezą mis jeziornych Polesia, jednak z uwzględnieniem współczesnej wiedzy na temat rozpuszczalności i rozpuszczania skał węglanowych tego regionu, termodynamiki i kinetyki procesów oraz przebiegu zjawisk krasowych w znacznie dłuższym, niż dotychczas zakładano, wymiarze czasowym (w ocenie autora paleokras po regresji morza mioceńskiego).

8. Hipoteza Tadeusza Wilgata (1954, z uzupełnieniami: 1963, 1994, 2002; Wilgat i in., 1991), eksponująca zarówno rolę (kwaśnych) wód opadowych w procesach krasowienia, jak i generalnie założone sposoby powstania mis jeziornych, powinna być podstawą dalszych badań nad genezą tych form, jednak z uwzględnieniem stosownych postulatów zawartych w powyższych wnioskach.

Artykuł składam ku czci Śp. Profesora Tadeusza Wilgata, inicjatora niniejszego projektu.

LITERATURA

- BRUNDTSEN D. 1985 – Wietrzezenie. [W:] T. Embleton & J. Thornes (red.) Geomorfologia dynamiczna, PWN, Warszawa: 95–157.
- CAŁUS H. 1983 – Podstawy obliczeń chemicznych. Wyd. Nauk.-Techn., Warszawa, s. 472.
- CVIJIČ J. 1893 – Das Karstphänomen. Geogr. Abhandl. v. A. Penck, Wiedeń, s. 320.
- CVIJIČ J. 1918 – Hydrographie souterraine et évolution morphologique du karst. Travaux Inst. Géogr. Alpine, Grenoble.
- DEMICHOWICZ-PIGONIOWA J. 1984 – Obliczenia fizykochemiczne. PWN, Warszawa, s. 484.
- DOBKOWSKA Z. & PAZDRO K.M. 1986 – Szkolny poradnik chemiczny. Wyd. Szkolne i Pedagog., Warszawa, s. 438.
- DRAPAŁA T. 1978 – Chemia fizyczna z zadaniami. PWN, Warszawa, s. 379.
- GRUND A. 1903 – Die Karsthydrographie. Geogr. Abhandl., 7, Wien Leipzig.
- GRUND A. 1910 – Das Karstphänomen. Berlin, s. 139.
- HEM J.D. 1985 – Study and interpretation of the chemical characteristic of natural water. Ed. 3, US Geological Survey Water-Supply Paper 2254, Alexandria oraz dwa wyd. wcześniejsze: 1970 i 1980.
- JANIEC B. 1989/1990 – Układy węglanowe a depozycje CaCO_3 w wodach naturalnych Roztocza Zachodniego (SE Polska). Ann. UMCS, B, 44/45: 145–167.
- JANIEC B. 1990 – W sprawie węglanowego systemu wód podziemnych i warunków potencjalnych depozycji kredy jeziornej. Prz. Geol., 3 (443): 139–144.
- JANIEC B. 1997a – Transformacje i translokacje jonowe w wodach naturalnych Roztocza Zachodniego. Wyd. UMCS, Lublin, s. 214.
- JANIEC B. 1997b – Przewodność lub oporność właściwa wody jako wskaźniki jej mineralizacji. Prz. Geol. 45 (3): 295–296.
- JANIEC B. 2007a – Geneza mis jezior Łęczyńsko-Włodawskich: hipoteza a rzeczywistość rozwoju termokrasu głębokiego. [W:] Z. Michalczyk (red.) Obieg wody w środowisku naturalnym i przekształconym. Wyd. UMCS, Lublin: 253–269.
- JANIEC B. 2007b – Hydrogeochemia strefy pogranicza Roztocza i Kotliny Sandomierskiej (Polska SE). [W:] R. Sołtysik & R. Suligowski (red.) Rola geografii fizycznej w badaniach regionalnych, t. I, Kielce: 103–113.
- JANIEC B., MICHALCZYK Z. & WOJCIECHOWSKI K. 1988 – Stan i zagrożenia stosunków wodnych centralnego rejonu Lubelskiego Zagłębia Węglowego. Ann. UMCS, B, 39: 173–206.
- LENCEWICZ S. 1931 – Międzyrzecze Bugu i Prypeci. Prz. Geogr., 11: 1–72.
- LENCEWICZ S. 1937 – Polska, rozdz. XX, Polesie. Wielka geografia powszechna, nakładem Trzaski, Everta & Michalskiego Sp. Akc., Warszawa: 267–286.
- MARUSZCZAK H. 1966a – Zagadnienie genezy i wieku jezior Łęczyńsko-Włodawskich. Biul. LTN: D, 5/6: 31–37.
- MARUSZCZAK H. 1966b – Zjawiska krasowe w skałach górnokredowych międzyrzecza Wisły i Bugu. Typ krasu kredy piszącej. Prz. Geogr., 38: 339–370.
- MUXART T. & BIROT P. 1977 – L'alération météorique des roches. Publ. du Département de Géographie de l'Université de Paris-Sorbonne, No 4.
- PAJDOWSKI L. 1985 – Chemia ogólna cz. pierwsza, wyd. VII. PWN Warszawa, s. 344.
- RALSKA-JASIEWICZOWA M. & STARKEL L. 1991 – Zmiany klimatu i stosunków wodnych w holocenie. [W:] L. Starkel (red.) Geografia Polski, Środowisko przyrodnicze. PWN, Warszawa: 177–282.
- RÜHLE E. 1935 – Jeziora krasowe zachodniej części Polesia Wołyńskiego. Roczn. Wołyński, 4: 210–241.
- TUTKOWSKIJ P. 1898 – Artezjanskije vody, burienija i vodo-snabritienija. Je'tegodnik po gieolog. i minerał. Rassii. t. III.
- TUTKOWSKIJ P. 1911 – Karstovyje javlienija i samobitnyje artiezjanskije ključiv v Wołynskoj gubernii. Trudy Obščestva. Issledovat'. Wołyni, t. IV. Tomir: 1–127.
- WILGAT T. 1949 – Kras okolic Cycowa. Ann. UMCS, B, 4: 229–256.
- WILGAT T. 1954 – Jeziora Łęczyńsko-Włodawskie. Ann. UMCS, B, 8: 37–122.
- WILGAT T. 1963 – Budowa geologiczna, rzeźba i wody Polesia Lubelskiego. [W:] T. Wilgat (red.) Polesie Lubelskie. Wyd. Lubelskie: 9–30.

WILGAT T. 1994 – Spory wokół jezior Łęczyńsko-Włodawskich. [W:] T. Wilgat (red.) Ogólnopolski Zjazd Polskiego Towarzystwa Geograficznego. Przewodnik wycieczkowy, Lublin, Wyd. TWWP O/Lublin: 122–129.
 WILGAT T. 2002 – From the history of research on and the conservation of the Łęczna-Włodawa Lakes. Limnological review, 2: 425–432.
 WILGAT T., MICHALCZYK Z., TURCZYŃSKI M. & WOJCIECHOWSKI K. 1991 – Jeziora Łęczyńsko-Włodawskie [W:]

A.S. Kleczkowski (red.) Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej, 19, PAN O/Kraków: 23–140.

WILGAT T., JANIEC B., MICHALCZYK Z. & TURCZYŃSKI M. 1997 – Hydrological consequences of human action in the Łęczna-Włodawa Lake Region. Geogr. Polonica 68, IGIPZ PAN, Warszawa: 117–147.

Praca wpłynęła do redakcji 8.05.2012 r.
 Akceptowano do druku 3.03.2014 r.

Dodatek do artykułu „Geneza mis jeziornych Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego: hipotezy a rzeczywistość rozwoju krasu węglanowego”

1. Energia wewnętrzna układu U jest różnicą całkowitej energii E i energii mechanicznej E_m , czyli:

$$U = E - E_m \quad (1)$$

2. Zmianę energii wewnętrznej układu wyraża ogólny zapis:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (2)$$

3. Rozwinięty zapis zmiany energii wewnętrznej układu to:

$$\Delta U = Q + (-W) = Q - W \quad (3)$$

Oznaczenie symboli: Q – ciepło, W – praca.

Z powyższej formuły wynika, że zmiana energii wewnętrznej ΔU jest zmianą entalpii określonej przez ciepło reakcji, czyli:

$$\Delta H = Q \quad (3a)$$

Repetitio : W algebrze sumę składników opatrzonych znakami „+” i „-” nazywamy sumą algebraiczną. Zacieiera się tu rozróżnienie pomiędzy sumą a różnicą w rozumieniu operacji rachunkowych poza algebra. Własności sum algebraicznych wyrażają poniższe wzory:

$(+a) + (+b) = a + b$; $(+a) + (-b) = a - b$; $(-a) + (+b) = b - a$; $(-a) + (-b) = -a - b = -(a + b)$; $a + (b - c) = a + b - c$

oraz: $(+a) - (+b) = a - b$; $(+a) - (-b) = a + b$; $(-a) - (+b) = -a - b = -(a + b)$; $(-a) - (-b) = b - a$; $a - (b - c) = a - b + c$.

Wykonując tego typu operacje mówimy (piszemy) po prostu o sumach algebraicznych.

4. Odczytana z tablicy „Właściwości termochemiczne pierwiastków i związków chemicznych” wartość standardowa entalpii tworzenia substratu – tu kalcytu – wynosi:

$$\Delta H^{\circ} = 1206,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4)$$

5. Dla warunków standardowych zmiana entalpii (ciepło reakcji) jest sumą algebraiczną ciepł tworzenia produktów reakcji i sumą ciepła tworzenia substratów (indeksy dolne oznaczają: X_R – roztwór, $X_{substr.}$ – substrat oraz $X_{prod.}$ – produkt):

$$\Delta H^{\circ}_R = \Sigma \Delta H^{\circ}_{prod.} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{substr.} \quad (5)$$

Aby w sposób przekonujący rozwiązać równanie (5), należy zapoznać się bliżej z treścią **prawa Hessa**: *efekt cieplny reakcji chemicznej i towarzyszących jej przemian fazowych nie zależy od drogi przemiany substratów w produkty, jeżeli wszystkie przemiany są izohoryczne i/lub izobaryczne i nie towarzyszy im* – jak w badanym przypadku – *praca nieobjętościowa*. Uzasadnia to użycie w obliczeniach termochemicznych (5a, 5b) wartości z tablic dla ΔH°_{Ca} i $\Delta H^{\circ}_{CO_3}$ (nie: $\Delta H^{\circ}_{HCO_3}$), jako produktów powstałych w myśl reakcji: $CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$.

Dopełnienie powyższej tezy: rozpuszczanie kalcytu w wodzie w ilościach przekraczających iloczyn rozpuszczalności ($K_S CaCO_3 \approx 4,8 \cdot 10^{-9} \cdot \text{mol}^{-1}$) dokonuje się z udziałem rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla ($H_2O + CO_2 = H_2CO_3 = \text{kwas węglowy}$). Aktywność kwasu węglowego w układzie węglanowym powoduje zmianę (przekształcenie) bezwodnej soli $CaCO_3$ w bardziej rozpuszczalny kwaśny węglan wapnia, co generuje dalszy przebieg reakcji hydrolizy. Proces ten ilustruje zapis:



Podkreśla się przy tym, że tylko w myśl tej reakcji, w warunkach standardowych, może rozpuścić się optymalna dla danego układu ilość $CaCO_3$.

Założmy, że wszystkie składniki powyższego równania wyrażone są w masach milimolowych. Wybrane z nich mają masy: $Ca(HCO_3)_2 = 162,1152 \text{ mg}$, $Ca^{2+} = 40,08 \text{ mg}$ i jon $2HCO_3^{-} = 122,0352 \text{ mg}$, który stanowi aż 75,277% masy $Ca(HCO_3)_2$. Stwierdzamy również, że wodór pierwiastkowy H^+ (nie: cząsteczka H_2) zawarty w jonie HCO_3^{-} nie pochodzi wprost z rozpuszczania $CaCO_3$, lecz, jako bardzo aktywny jon w środowisku wodnym, połączył się natychmiast z CO_3 . Jednocześnie w termodynamice umownie przyjmuje się, iż pierwiastki w warunkach standardowych posiadają energię

wewnętrzna i entalpię równą zero. Dlatego wartość dwu milimoli HCO_3^- (122,0352 mg) pomniejszamy o dwa milimole H^+ (2,0158 mg), co się równa 120,00194 mg i dzielimy przez 2. Uzyskana wartość 60,00097 mg stanowi dokładnie masę milimolową jonu CO_3^{2-} . Drugi bliźniaczy anion w tym zapisie pochodzi z dysocjacji kwasu węglowego.

Równanie (5) rozwiązano następująco:

wartości do obliczenia $\Sigma \Delta H_{prod}^o$ odczytano z tablicy „Funkcje termodynamiczne jonów w roztworach wodnych”. Następnie obliczono wartość:

$$\Sigma \Delta H_{prod}^o = \Sigma (\Delta H_{Ca}^o) + (\Delta H_{CO_3}^o) = (542,96) + (-676,26) = -1219,220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5a),$$

$$\text{zatem: } \Delta H_R^o = (1219,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-1206,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -12,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5b).$$

6. Standardową zmianę entropii roztworu określa formuła:

$$\Delta S_R^o = \Sigma S_{prod}^o - \Sigma S_{substr}^o \quad (6).$$

Z tablic odczytano stosowne wartości i obliczono:

$$\Sigma S_{prod}^o = (55,2) + (53,1) = 108,3 \cdot J \cdot \text{mol}^{-1} K = 108,3 \cdot 298 \cdot \text{mol}^{-1} = 32\,273,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 32,273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (6a),$$

$$\Sigma S_{substr}^o = 92,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 = 27\,684 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 27,684 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (6b),$$

$$\text{stad: } \Delta S_R^o = (-32,273 - (-27,684)) = 4,589 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (6c).$$

Uwaga: zgodnie z trzecią zasadą termodynamiki w powyższym wyniku pominięto znak minus, natomiast w sumach algebraicznych wartości entropii są liczbami względnymi.

7. Zmiana potencjału termodynamicznego ΔG_R^o wynosi:

$$\Delta G_R^o = \Delta H_R^o - \Delta S_R^o \quad (7),$$

czyli: w jednostkach pozaukładowych SI odpowiada to wartości $-2,72 \text{ kcal}_{th} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Jest to tzw. wolna entalpia/energia Gibbsa.

$$\Delta G_R^o = (-12,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-4,589 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -7,731 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7a).$$

W jednostkach pozaukładowych SI odpowiada to: $-2,72 \text{ kcal}_{th} \cdot \text{mol}^{-1}$. Jest to tzw. wolna entalpia/energia Gibbsa.

8–10. Ilość przereagowanych kredowych substratów w wodach węglanowych Roztocza oznaczono symbolem Ca_{Tot} (w przeliczeniu Ca na $CaCO_3$). Wartość $Ca_{Tot} = 0,002415 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i dla tego stężenia obliczono parametry stanu ΔH_R , ΔS_R oraz ΔG_R , jako iloczyny $\Delta X_R = \Delta X_R^o \cdot 0,002415$:

$$\Delta H_R = -12,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,002415 = -0,02975 \text{ kJ} \cdot Ca_{Tot}^{-1} \quad (8),$$

$$\Delta S_R = -4,589 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,002415 = 0,01108 \text{ kJ} \cdot Ca_{Tot}^{-1} \quad (9),$$

$$\Delta G_R = -7,731 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,002415 = -0,01867 \text{ kJ} \cdot Ca_{Tot}^{-1} \quad (10),$$

$$\Delta G_R \approx -18,7 \text{ J} \cdot Ca_{Tot}^{-1}, \text{ tj. } \approx -4,5 \text{ cal}_{th} \cdot Ca_{Tot}^{-1} \quad (10a).$$

11. Najogólniej, szybkość reakcji rozpuszczania węglanu wapnia (v_{sr}) jest to stosunek przyrostu stężenia produktu lub ubytku substratu (Δc) do czasu (Δt), co wyraża zapis:

$$v_{sr} = \Delta c : \Delta t \quad (11).$$

12. W rozpatrywanym przypadku zjawiska pierwszego rzędu ($A_{substr} \rightarrow B_{prod}$) formuła definiująca szybkość reakcji ma postać:

$$v = k \cdot c(B) = 0,0112 \cdot 133,1 = 1,49 \mu S \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (12).$$

13. Stałą szybkości reakcji k określa wzór (13), a w nim: $co(B)$ jest wartością referencyjną (tu: końcową wartością średnią) przewodności elektrolitycznej, a $c(B)$ – przewodnością po czasie t :

$$k = (2,303 : t) \cdot \log (coB : cB) \quad (13).$$

Dla okresu 60 minut trwania eksperymentu obliczamy wartości k na podstawie wzoru (13) i danych z tabeli 2:

$$k = (2,303 : 60) \cdot \log (260,6 : 133,1) = 0,03838 \cdot 0,2918 = 0,0112 \cdot \text{min}^{-1} \quad (13a).$$

14. Wzór na okres półtrwania reakcji pierwszego rzędu wraz z wartością wynikową ($t_{1/2}$):

$$t_{1/2} = (2,303 : k) \cdot \log (coB : coB/2) = (2,303 \cdot \log 2) : k = 0,6933 : 0,0112 = 61,9 \text{ min} \quad (14).$$

15. Średni współczynnik aktywności dla średniej wartości zbioru analiz określa nieco uproszczone równanie, które wyraża zależność γ_{\pm} od siły jonowej roztworu I :

$$\log \gamma_{\pm} = (-A|z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}) : (1 + \sqrt{I}) \quad (15),$$

w którym: $A = 0,4691$ (dla $T = 283\text{K}$), z_+ i z_- – główny kation i anion oraz I – siła jonowa roztworu, którą określa wzór Lewisa i Randalla: $I = \frac{1}{2} \Sigma (m_i \cdot z_i^2)$, gdzie m_i , z_i to stężenie i wartościowość i-tego jonu (Koryta i in., 1980).

16. Zmiana wartości przewodnictwa aktywnościowego (κ) na przewodnictwo stężeniowe (K):

$$K = \kappa : \gamma_{\pm} \quad (16).$$

17. Wzór empiryczny aproksymujący zależność współczynnika aktywności (γ_{\pm}) od siły jonowej (tu: przewodności właściwej (κ), która – najogólniej – jest relatywnym wskaźnikiem wielkości siły I) naturalnych wód węglanowych Lubelszczyzny (Janiec, 1997b):

$$\gamma_{\pm} = -0,0516 \ln \kappa + 1,11561 \quad (17).$$