

# 1. TRANSPORT ZANIECZYSZCZEŃ W WODACH PODZIEMNYCH

Niniejszy rozdział zawiera opis procesu przemieszczania się jonów lub cząsteczek innych niż  $H_2O$  w strumieniu wody podziemnej. Zjawisko to nazywa się także *zjawiskiem migracji* lub *transportu masy* w wodach podziemnych. W dalszym ciągu obydwie pojęcia są używane wymiennie. Rozważana jest wyłącznie migracja substancji rozpuszczonych w wodzie, uznając, że ich przemieszczenie się wraz z wodą w porach ośrodka gruntowego (skalnego) występuje znacznie częściej niż transport cząstek ciała stałego lub emulsji. Pominięto tutaj także zagadnienie migracji zanieczyszczeń w szczelinach skał porowatych jako zbyt wyspecjalizowane. Niekiedy substancje rozpuszczone w wodzie traktowane są jako zanieczyszczenia – dzieje się tak wówczas, gdy ich stężenia przekraczają naturalne tło hydrogeochemiczne jak również ustalone przez prawo wartości dopuszczalne. Należy zaznaczyć, że przedstawione poniżej opisy procesów transportu masy jak i sposoby identyfikacji ich parametrów nie zależą od tego, czy dana substancja rozpuszczona w wodzie jest, czy też nie jest traktowana jako zanieczyszczenie.

Ilość danej substancji w jednostce objętości wody (stężenie) ulega zmianom w czasie i przestrzeni nie tylko w wyniku procesów transportu, ale także jako rezultat innych procesów powodujących „znikanie” lub „pojawianie się” wyróżnionych cząsteczek lub jonów w strumieniu wody podziemnej. Takie procesy jak sorpcja i desorpcja, rozpuszczanie i wytrącanie się ciała stałego lub inne reakcje chemiczne w wodzie, a także procesy biodegradacji zachodzące w strumieniu wody podziemnej są najczęstszymi przyczynami modyfikacji stężenia substancji rozpuszczonych w wodach podziemnych. Procesy te będą przedstawione w dalszych paragrafach tego rozdziału.

Najbardziej oczywistym aspektem współczesnej interpretacji zjawisk transportu masy w strumieniu wód podziemnych jest jednoczesne rozważanie tych zjawisk w wielu skalach: w *skali molekularnej*, w *skali mikroskopowej* (skali pojedynczego poru), w *skali makroskopowej* (skali dużego zespołu porów; skali próbki skały) oraz w *skali megaskopowej* (skali jednej lub kilku warstw wodonośnych). Opisem zjawisk transportu masy na poziomie molekularnym zajmuje się fizyka statystyczna (np. F. Reif, 1971). Zajmuje się ona wyprowadzeniem praw ruchu układów wielu cząsteczek z elementarnych praw ruchu pojedynczej molekuli i oddziaływań pomiędzy molekułami. Choć rozważania tego typu mają głęboki sens poznawczy i służą zrozumieniu elementarnych procesów, z punktu widzenia praktyki są zbyt szczegółowe. Opis procesów transportu masy w hydrogeologii rozpoczyna się w skali pojedynczego poru, czyli tam, gdzie fizyka statystyczna dobrze definiuje takie pojęcia, jak stężenie, ciśnienie, temperatura, ciągłe pole prędkości czy ciągły strumień masy dla dużych układów cząsteczek. Jakkolwiek poprawny teoretycznie, opis tych podstawowych zmiennych procesowych jest wciąż zbyt szczegółowy, by mógł być weryfikowany pomiarowo w warunkach zwykłych pomiarów laboratoryjnych lub, tym bardziej, w warunkach polowych. W związku z tym podstawową skalą przestrzenną, w której operuje hydrogeologia, jest skala makroskopowa, tj. skala, w której opisywane jest „uśrednione” zachowanie się zmiennych charakteryzujących transport masy w zespołach złożonych z dużej liczby porów. Najbardziej istotną cechą tej skali jest możliwość doświadczalnego weryfikowania hipotez teoretycznych dotyczących zjawisk transportu masy w skałach porowatych. Przejście od skali mikroskopowej do skali makroskopowej jest dość skomplikowane i jest przedmiotem rozważań autorów wielu podręczników i artykułów dotyczących przepływów i transportu masy w ośrodkach porowatych (np. J. Bear, 1972; W. Zijl, M. Nawalany, 1993; M. Nawalany, 1999). Z praktycznego punktu widzenia istotne jest posiadanie dostatecznie szczegółowej wiedzy o procesach transportu masy zachodzących na poziomie porowym oraz poprawne ilościowe interpretowanie

wyników pomiarów w języku strumieni masy substancji rozpuszczonych w wodzie, przemieszczających się wraz z wodą w porach skał. Poniżej przedstawione są trzy podstawowe procesy fizyczne związane z migracją substancji rozpuszczonych w strumieniu wody podziemnej – *proces adwekcji, proces dyfuzji oraz proces dyspersji mechanicznej*. Makroskopowo są one opisywane przez trzy rodzaje strumieni masy wywołanych przez wymienione procesy. Każdy ze strumieni mierzony jest w tych samych jednostkach – w kilogramach masy substancji rozpuszczonej przenikającej w ciągu jednostki czasu (1 sekundy) przez jednostkową powierzchnię prostopadłą do kierunku ruchu cząsteczek (1 m<sup>2</sup>), tj. [J] = [kg s<sup>-1</sup>/m<sup>2</sup>]. W przedstawionych poniżej opisach zjawisk adwekcji, dyfuzji i dyspersji przyjęto, że pole prędkości charakteryzujące filtrację wody w ośrodku porowatym (w skale) jest niezależne od stężeń substancji rozpuszczonych w wodzie. W praktyce oznacza to, iż hydrodynamikę przepływu wód podziemnych można opisywać i badać pomijając fakt, że wody w porach i szczelinach skał są w rzeczywistości roztworami wodnymi wielu substancji, a zmienna gęstość tych roztworów może prowadzić do tzw. *przepływów gęstościowych*. Sytuacja taka jest charakterystyczna na przykład dla interakcji wód słodkich i zasolonych. Choć dość często spotykana w praktyce hydrogeologicznej, nie jest omawiana w poradniku ze względu na zaawansowany aparat matematyczny niezbędny do ilościowego opisu zjawisk wówczas zachodzących. Zainteresowany czytelnik może znaleźć odpowiednie informacje na ten temat w literaturze (C.I. Voss, W.R. Souza, 1987; C. Zheng, G.D. Bennett, 2002).

### 1.1. ADWEKCJA

Adwekcja (unoszenie lub przenoszenie adwekcyjne) jest podstawowym sposobem, w jaki cząsteczki/jony substancji rozpuszczonej zmieniają swoje położenie w środowisku wód podziemnych. Cząsteczki te zewsząd są otoczone przez cząsteczki wody poruszające się z różnymi co do wartości i kierunku prędkościami. Pomijając bardzo krótki okres czasu upływający od momentu, w którym cząsteczki substancji rozpuszczonej (zanieczyszczenia) dostały się do strumienia wody, można przyjąć, że w wyniku losowych zderzeń z cząsteczkami H<sub>2</sub>O w każdym późniejszym momencie czasu średnia (makroskopowa) prędkość tych cząsteczek jest równa średniej prędkości porowej  $v_p$  cząsteczek wody. Średnia prędkość porowa jest tożsama ze średnią prędkością rzeczywistą, oznaczaną w niniejszym poradniku literą U.

Ten prosty model transportu masy substancji rozpuszczonej w wodach podziemnych ma uzasadnienie teoretyczne w procesie przechodzenia ze skali mikroskopowej do skali makroskopowej i znajduje potwierdzenie w licznych badaniach polowych. W dalszym ciągu wykorzystywany jest definicyjny związek pomiędzy objętościowym strumieniem wody  $q$  a średnią prędkością porową cząsteczek wody  $v_p$ :

$$q = n_e \cdot v_p \quad [1.1]$$

gdzie:

$n_e$  – porowatość efektywna [–],

$v_p$  – średnia prędkość porowa cząsteczek wody [m/s].

Objętościowy strumień wody w ośrodku porowatym  $q$  wyraża objętość wody przepływającej w jednostce czasu przez powierzchnię 1 m<sup>2</sup> usytuowanego prostopadle do kierunku przepływu. Jednostką  $q$  jest 1 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/s. Zgodnie z przyjętą w Polsce nomenklaturą nosi on także nazwę prędkości filtracji lub prędkości Darcy.

W rezultacie przyjęcia adwekcyjnego modelu procesu unoszenia cząsteczek substancji rozpuszczonej przez strumień wody (makroskopowy) strumień adwekcji tej substancji wyraża się wzorem:

$$J_{adv} = C \cdot q \quad [1.2a]$$

gdzie:

$C$  – stężenie substancji rozpuszczonej w wodzie [ $\text{kg/m}^3 \text{H}_2\text{O}$ ],  
 $q$  – strumień objętościowy wody [ $\text{m}^3 \text{H}_2\text{O/m}^2/\text{s}$ ]

lub równoważnie:

$$J_{adv} = C \cdot n_e \cdot v_p \quad [1.2b]$$

Wzór [1.2b] można także zapisać w postaci:

$$J_{adv} = n_e \cdot J_{adv}^* \quad [1.2c]$$

gdzie:

$$J_{adv}^* = C \cdot v_p \quad [1.2d]$$

Strumień  $J_{adv}^*$  reprezentuje makroskopowy strumień adwekcyjny w wodzie porowej, natomiast  $J_{adv}$  jest miarą makroskopowego strumienia adwekcyjnego w całej przestrzeni. Obydwa typy adwekcyjnego strumienia masy danej substancji – [1.2b] i [1.2d] – są uwzględnione w rozważaniach dotyczących strumienia dyspersyjnego.

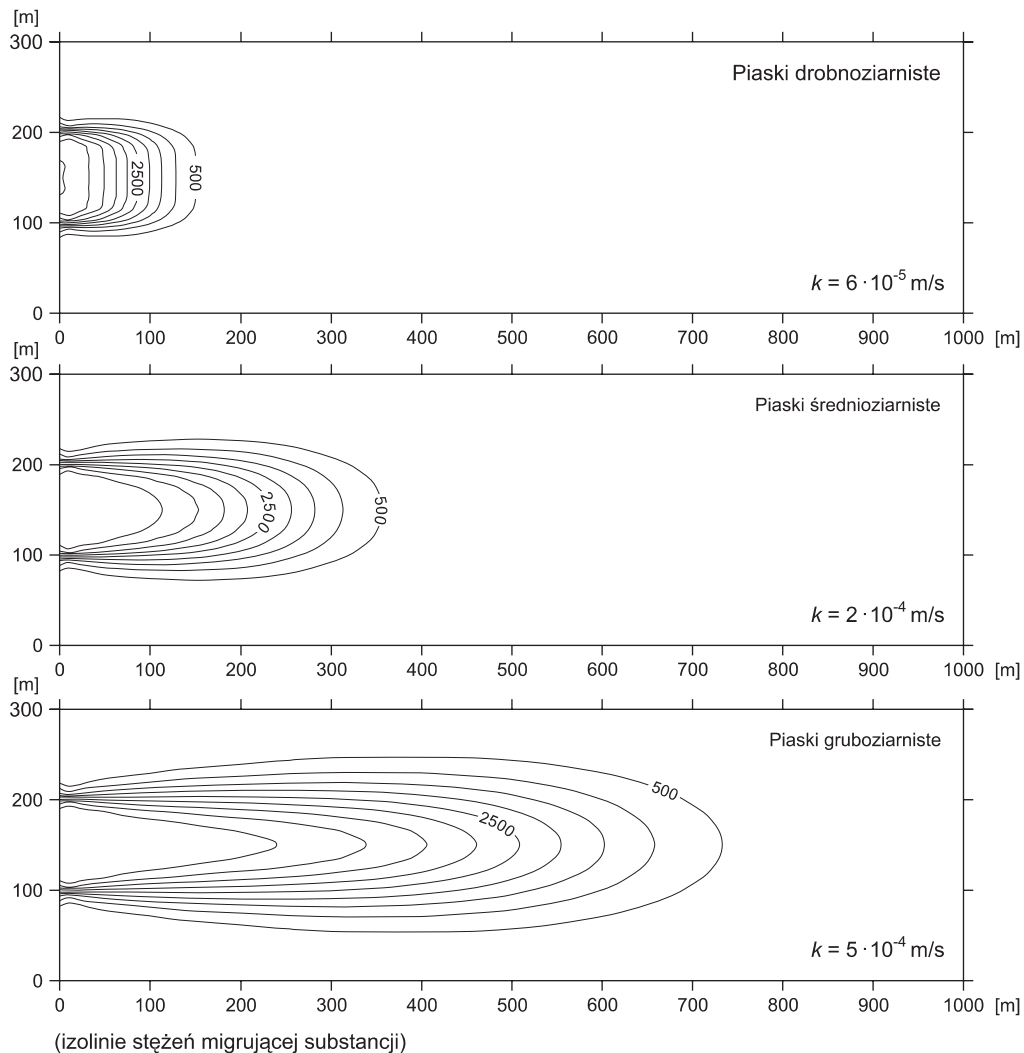
Należy zwrócić uwagę na fakt, że wszystkie wielkości fizyczne występujące we wzorach [1.2] mają charakter makroskopowy i są (makroskopowo) mierzalne. W szczególności stężenie  $C$  jest uśrednionym stężeniem w próbce wody pobieranej w danym miejscu, prędkość filtracji  $q$  jest wielkością występującą w (makroskopowym) prawie Darcy, prędkość porowa cząsteczek wody  $v_p$  jest wynikiem makroskopowego uśredniania pola prędkości cząstek wody w wielu porach wokół danej lokalizacji, a porowatość efektywna  $n_e$  reprezentuje ośrodek skalny w miejscu pobrania próbki.

Występują niekiedy sytuacje, gdy powyższy prosty model adwekcji nie jest adekwatny do rzeczywistości. Na przykład, ruch dużych cząsteczek w małych porach może spowodować wystąpienie tzw. *zjawiska membranowego*, czyli selektywnego hamowania lub zatrzymywania cząsteczek danej substancji w stosunku do ruchu cząsteczek wody. Wówczas średnia prędkość cząsteczek danej substancji staje się mniejsza od średniej prędkości wody. Sytuacje takie w przypadku transportu masy w wodach podziemnych należy jednak zaliczyć do wyjątkowych.

Często do dyspozycji badacza lub eksperta dostępna jest jedynie informacja o polu filtracji, tj. znany jest z pomiarów lub z modelu hydrodynamicznego objętościowy strumień wody  $q$  lub średnia prędkość porowa  $v_p$ . Przyjmuje się wówczas pragmatyczne założenie, że strumień adwekcyjny substancji zanieczyszczającej jest strumieniem dominującym. Korzystając ze znajomości pola prędkości  $v_p$ , można obliczyć na przykład czas przejścia tej substancji od miejsca, w którym nastąpiła iniekcja zanieczyszczenia, do punktu warstwy wodonośnej, do którego dociera trajektoria cząsteczki wody biorąca swój początek w tym samym punkcie co cząsteczka zanieczyszczenia. Wiele współczesnych pakietów oprogramowania służących do obliczeń hydrodynamiki wód pod-

ziemnych posiada opcję obliczania trajektorii cząsteczek wody oraz czasów przejścia pomiędzy dwoma punktami wzdłuż trajektorii. W wielu sytuacjach decyzyjnych związanych z ochroną wód podziemnych czas przejścia zanieczyszczenia z jednego miejsca do drugiego, wyznaczony *wzdłuż trajektorii cząstek wody*, jest wystarczająco dobrym przybliżeniem rzeczywistego czasu przejścia do podjęcia właściwych działań.

Zależność strumienia objętościowego wody (prędkości filtracji) od współczynnika filtracji, sformułowana w postaci *prawa Darcy*, powoduje, że w skałach znacznie różniących się co do wartości tego współczynnika także wielkość przemieszczenia adwekcyjnego (zasięg) substancji rozpuszczonej znacznie się różni. Na rycinie 1.1 przedstawiono zasięgi substancji rozpuszczonej (zanieczyszczenia) w skałach o różnym współczynniku filtracji.



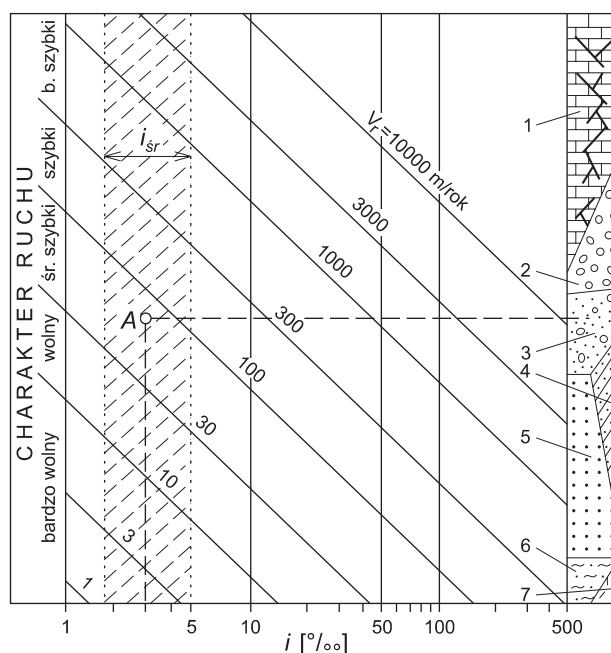
**Ryc. 1.1. Zmiana zasięgu oddziaływania zanieczyszczeń zależnie od wartości współczynnika filtracji, przy stałych wartościach pozostałych parametrów hydrogeologicznych, z pominięciem oddziaływań sorpcyjnych**

Tabela 1.1

**Klasyfikacja prędkości porowej przepływu wód podziemnych  
(wg S. Witczaka i A. Adamczyka, 1994)**

Klasa	Ocena szybkości ruchu	Prędkość filtracji wody [m/rok]
1	Ruch bardzo szybki	>300
2	Ruch szybki	100–300
3	Ruch średnio szybki	30–100
4	Ruch wolny	10–30
5	Ruch bardzo wolny	<10

Ewolucja zasięgu oddziaływania zanieczyszczenia przedstawiona na rycinie 1.1 wynika nie tylko z adwekcyjnego przemieszczania się cząsteczek substancji rozpuszczonej, lecz także od innego procesu transportu – dyspersji. Proces ten jest omówiony w dalszej części rozdziału. Generalnie zależność zasięgu substancji rozpuszczonej od współczynnika filtracji jest oczywista,



**Ryc. 1.2. Przybliżona prędkość porowa [m/rok] naturalnych strumieni wód podziemnych  
(wg S. Witczaka i A. Adamczyka, 1994)**

$i$  – spadek hydrauliczny na trasie przepływu [promile],  $i_{sr}$  – przeciętny, naturalny spadek hydrauliczny,  $A$  – typowa prędkość przepływu w utworach piaszczysto-żwirowych, 1–7 – przeciętne właściwości filtracyjne ( $k/n_e$ ) typowych gruntów i skał wodonośnych (1 – skały szczelinowo-krasowe, 2 – rumosze, czyste żwiry, 3 – utwory piaszczysto-żwirowe, 4 – żwirowce, piaskowce, skały drobno szczelinowate, 5 – piaski drobnoziarniste, 6 – piaski pylaste, namuły, lessy, 7 – skały lite z rzadką siecią szczelin); wysokość pola na profilu litologicznym oznacza zakres zmienności dla poszczególnych gruntów, współczynników filtracji podzielonych przez porowatość efektywną ( $k/n_e$ )

a mianowicie droga, jaką przebywają cząstki substancji w określonym czasie, jest wprost proporcjonalna do prędkości porowej, a ta, zgodnie z prawem Darcy, zależy liniowo od wartości  $k$ .

S. Witczak i A. Adamczyk (1994) wyróżnili pięć klas prędkości transportu adwekcyjnego wód podziemnych (tab. 1.1).

Ocenę tempa przenoszenia adwekcyjnego zanieczyszczeń ułatwia szereg nomogramów. Nomogram opracowany przez S. Witczaka i A. Adamczyka (1994), w którym uwzględniono spadek hydrauliczny oraz właściwości filtracyjne typowych skał wodonośnych, umożliwia uzyskanie przybliżonej rzeczywistej prędkości transportu adwekcyjnego wód podziemnych  $v_p$ , a jednocześnie klasyfikacji szybkości ruchu (ryc. 1.2).

## 1.2. DYFUZJA

Dyfuzja jest procesem transportu masy znanym człowiekowi od dawna. Proces ten jest obserwowany powszechnie w powietrzu atmosferycznym podczas rozchodzenia się dymu oraz w wodzie zmieniającej swój kolor po dodaniu do niej barwnika. W przypadku substancji rozpuszczonych w wodzie proces dyfuzji polega na izotropowym rozpraszaniu cząsteczek tej substancji w wyniku termicznych ruchów cząsteczek wody, które zderzając się z cząsteczkami danej substancji i przekazując im pęd zmieniają ich prędkość i kierunek poruszania się. Izotropowość rozpraszania dyfuzyjnego oznacza, że żaden z wynikowych kierunków poruszania się cząsteczek danej substancji nie jest uprzywilejowany. Ponadto dyfuzja zachodzi w ośrodku wodnym nawet wówczas, gdy woda jest w stanie spoczynku, tj. gdy jej makroskopowa prędkość jest równa zero w każdym punkcie cieczy. W przypadku wody płynącej proces transportu dyfuzyjnego danej substancji nakłada się na jej transport adwekcyjny. W wodach podziemnych w przeważającej liczbie przypadków dominuje proces adwekcji, jednak w obszarach stagnacji wód dyfuzja może być procesem znaczącym. Dyfuzja obserwowana i opisywana na poziomie makroskopowym jawi się jako migracja substancji rozpuszczonej w wodzie od obszarów, w których występują większe jej stężenia, do miejsc, w których stężenie jest mniejsze. Rozpraszanie dyfuzyjne w *nieograniczonej* przestrzeni medium (np. w wodach powierzchniowych) ujemuje makroskopowe *prawo Ficka* wiążące strumień transportu dyfuzyjnego ze spadkiem (gradientem) stężenia rozważanej substancji:

$$J_{dyf}^o = -D_M \text{grad}(C) \quad [1.3]$$

gdzie:

$D_M$  – współczynnik dyfuzji molekularnej wyznaczony w nieograniczonej izotropowej przestrzeni, [m<sup>2</sup>/s],

$C$  – stężenie substancji w wodzie [kg/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>O].

Prawo Ficka jest więc prostym prawem liniowym wiążącym (makroskopową) *przyczynę* – gradient stężenia substancji rozpuszczonej – z (makroskopowym) *skutkiem* – strumieniem masy tej substancji. Współczynnik dyfuzji molekularnej  $D_M$  zależy od rodzaju substancji rozpraszanej i od rodzaju rozpraszającego medium. Wartości współczynników dyfuzji molekularnej dla większości *układów substancja rozpraszana – medium*, mających znaczenie praktyczne, zamieszczone są w powszechnie dostępnych tablicach i poradnikach chemicznych (np. D.R. Lide, 2001). W przypadku ustalonego medium rozpraszającego (np. wody)  $D_M$  zależy od rodzaju substancji rozpuszczonej. Zależy także od temperatury, co jest zrozumiałe, gdyż temperatura jest miarą śred-

Tabela 1.2a

Współczynnik dyfuzji molekularnej  $D_M$  wybranych jonów w wodzie w temperaturze 25°C (P.A. Domenico, F.W. Schwartz, 1990)

Kation	$D_M [10^{-8} \text{m}^2/\text{s}]$	Anion	$D_M [10^{-8} \text{m}^2/\text{s}]$
H <sup>+</sup>	93,1	OH <sup>-</sup>	52,7
Na <sup>+</sup>	13,3	F <sup>-</sup>	14,6
K <sup>+</sup>	19,6	Cl <sup>-</sup>	20,3
Rb <sup>+</sup>	20,6	Br <sup>-</sup>	20,1
Cs <sup>+</sup>	20,7	HS <sup>-</sup>	17,3
Mg <sup>2+</sup>	7,05	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	11,8
Ca <sup>2+</sup>	7,93	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	9,55
Sr <sup>2+</sup>	7,94	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10,7
Ba <sup>2+</sup>	8,48		
Ra <sup>2+</sup>	8,89		
Mn <sup>2+</sup>	6,88		
Fe <sup>2+</sup>	7,19		
Cr <sup>3+</sup>	5,94		

Tabela 1.2b

Współczynnik dyfuzji molekularnej  $D_M [10^{-8} \text{m}^2/\text{s}]$  wybranych elektrolitów w wodzie w temperaturze 20°C dla różnych stężeń elektrolitu (J.M. Sawicki, 2003)

Substancja	Stężenie roztworu [mol/dm <sup>3</sup> ]							
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	3,0
BaCl	13,20	12,65	12,56	11,79	11,59	11,51	11,79	12,91
CaCl	12,49	11,79	11,73	11,21	11,01	11,40	12,03	12,65
LiCl	13,45	13,23	13,12	12,80	12,70	12,80	13,00	14,30
KCl	19,64	19,34	19,17	18,64	18,44	18,50	18,92	21,12
NaCl	15,85	15,60	15,45	15,07	14,83	14,74	14,84	15,65
ZnSO <sub>4</sub>	7,48	7,05	6,96	6,88	6,70	5,21	5,12	4,78
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19,40	18,81	19,00	19,21	19,28	19,40	20,20	23,12

niej energii kinetycznej *cząstek rozpraszających*. W tabeli 1.2a przedstawione są wartości współczynnika dyfuzji molekularnej w temperaturze 25°C dla jonów najczęściej spotykanych w wodach podziemnych. Podobnie tabela 1.2b przedstawia wartości współczynnika dyfuzji molekularnej niektórych elektrolitów w roztworach wodnych w zależności od stężenia elektrolitu.

W sytuacji gdy dyfuzja zachodzi w wodzie płynącej w porach ośrodka skalnego, przestrzeń, w której rozpraszane są cząsteczki substancji rozpuszczonej w wodzie, jest ograniczona.

W związku z tym do prawa Ficka wprowadzona jest poprawka zmniejszająca współczynnik dyfuzji molekularnej. Współczynnik ten bierze pod uwagę ważny aspekt związany z geometrią przestrzeni, w której zachodzi rozpraszanie dyfuzyjne, mianowicie skomplikowaną topologię porów. Jest ona scharakteryzowana przez *współczynnik krętości*  $\tau$ , zdefiniowany jako stosunek długości drogi w połączonych porach dostępnej dla cząsteczki przemieszczającej się w próbce ośrodka porowatego –  $L_e$  do długości próbki –  $L$ . Współczynnik krętości  $\tau$  jest więc wielkością większą od jedności. Według J. Beara (1972) wartości współczynnika  $\tau$  zmieniają się od 1,11 do 1,33. Niektórzy autorzy definiują współczynnik krętości jako  $1/\tau$ . W poradniku pozostawiono jednak oryginalną definicję J. Beara. Zmodyfikowane prawo Ficka, określające dyfuzyjny strumień masy w *wodzie porowej*, przyjmuje wówczas postać (C. Zheng, G.D. Bennett, 2002):

$$J_{dyf}^* = -D_M^* \text{grad}(C) \quad [1.4]$$

gdzie:

$D_M^*$  – efektywny współczynnik dyfuzji [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] związany ze współczynnikiem dyfuzji molekularnej  $D_M$  (określanym w tablicach chemicznych dla nieograniczonej przestrzeni rozpraszania) następującą zależnością:

$$D_M^* = \frac{1}{\tau} D_M \quad [1.5]$$

gdzie:

$\tau$  – współczynnik krętości [–].

Natomiast fakt, że tylko w części całej przestrzeni fizycznej może odbywać się przepływ wody, a wraz z nią transport substancji rozpuszczonej (mianowicie w porach ośrodka skalnego), uwzględnia się definiując strumień masy w całej przestrzeni jako iloczyn strumienia masy w wodzie porowej przez *porowatość efektywną*  $n_e$ :

$$J_{dyf} = n_e \cdot J_{dyf}^* = -n_e \cdot D_M^* \text{grad}(C) \quad [1.6]$$

gdzie:

$n_e$  – porowatość efektywna [–].

Obydwa typy dyfuzyjnego strumienia masy danej substancji – [1.4] i [1.6] – są uwzględnione w następnym rozdziale w rozważaniach dotyczących całkowitego strumienia dyspersyjnego.

### 1.3. DISPERSJA

Zjawisko rozpraszania dyspersyjnego cząsteczek substancji rozpuszczonej w strumieniu wody podziemnej jest związane z nierównomiernościami pola prędkości wody. Proces dyspersji jest znacznie bardziej skomplikowany niż poprzednio opisane mechanizmy transportu masy w ośrodku porowatym, wymaga bowiem omawiania szeregu czynników powodujących występowanie niejednorodności pola prędkości wody aż w trzech skalach przestrzennych – mikro, makro oraz mega. Jako wynik „mieszania procesów zachodzących w różnych skalach” stopień rozpro-



szenia cząstek danej substancji obserwowany w różnych skalach wymaga stosowania różnych miar przy jego interpretacji. P.A. Domenico i F.W. Schwartz (1990) wymieniają szereg charakterystyk ośrodka gruntowego, które powodują, iż przepływ wody w tych ośrodkach jest w różnych skalach przestrzennych bardzo nierównomierny. W skali mikroskopowej podstawowymi przyczynami występowania niejednorodności pola prędkości w porach są: rozkład wielkości porów, geometria porów, występowanie porów martwych. W skali makroskopowej (w skali próbki skały) niejednorodności pola prędkości są wywołane: niejednorodnością współczynnika filtracji, anizotropowością współczynnika filtracji, występowaniem uprzywilejowanych dróg przepływu. Natomiast w skali megaskopowej niejednorodności pola prędkości są wywołane: nieciągłościami stratyfikacji warstw wodonośnych, występowaniem warstw nieprzepuszczalnych, występowaniem uskoków itp. Wszystkie te czynniki przyczyniają się do rozpraszania substancji rozpuszczonej w wodzie.

Powszechnie stosowane jest podejście zaproponowane przez J. Beara (1972), w którym centralną rolę odgrywa przejście od skali mikro do skali makro w procesie uśredniania statystycznego mikroskopowego pola prędkości i mikroskopowego rozkładu stężenia danej substancji w reprezentatywnej objętości elementarnej ośrodka porowatego, powszechnie oznaczanej jako REV (ang. *Representative Elementary Volume*). Wielkością uśrednianą jest mikroskopowy strumień masy substancji rozpuszczonej w wodzie porowej –  $j$ :

$$j = c \cdot v \quad [1.7]$$

gdzie:

- $c$  – mikroskopowe stężenie substancji w przestrzeni poru [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ],
- $v$  – mikroskopowa prędkość cząstek wody w przestrzeni poru [ $\text{m}/\text{s}$ ].

Choć makroskopowo pola prędkości wody podziemnej można uważać za pozbawione turbulencji przepływy laminarne, to w skali mikroskopowej prędkości te wykazują duży stopień niejednorodności. Również pola stężeń substancji rozpuszczonej są niejednorodne w skali mikroskopowej (w przestrzeni poru). W ogólnym przypadku mikroskopowe rozkłady stężenia danej substancji i prędkości jej cząsteczek w przestrzeni pojedynczego poru nie są równe stężeniu  $C$  i prędkości porowej  $v_p$ , które, jako wielkości makroskopowe, reprezentują wynik uśredniania stężenia i prędkości mikroskopowej w dużej liczbie porów. Można więc mikroskopowe stężenie i mikroskopową prędkość zapisać w następującej postaci:

$$c = C + c' \quad [1.8a]$$

$$v = v_p + v' \quad [1.8b]$$

gdzie:

- $c'$  – mikroskopowe odstępstwo (fluktuacja) stężenia substancji w przestrzeni pojedynczego poru od makroskopowego stężenia  $C$  [ $\text{kg}/\text{m}^3 \text{H}_2\text{O}$ ],
- $v'$  – mikroskopowe odstępstwo (fluktuacja) prędkości cząstek substancji w przestrzeni pojedynczego poru od makroskopowej prędkości porowej cząstek wody  $v_p$  [ $\text{m}/\text{s}$ ].

Proces uśredniania mikroskopowych wielkości  $c$  i  $v$  w przestrzeni fizycznej, w której te wielkości mają sens, tj. w wodzie wypełniającej dużą liczbę porów (w REV), zaznaczony w postaci kreski z indeksem „w” nad odpowiednimi wielkościami, prowadzi do znanej zależności:

$$\overline{c \cdot v}^w = \overline{(C + c')(v_p + v')}^w = \overline{C \cdot v_p}^w + \overline{C \cdot v'}^w + \overline{c' + v_p}^w + \overline{c' \cdot v'}^w \quad [1.9]$$

Pierwsze trzy człony dają się zinterpretować w ramach już wprowadzonych pojęć; szerszego omówienia wymaga ostatni człon, będący istotą teorii zaproponowanej przez J. Beara. Człon  $\overline{C \cdot v_p}^w$  oznacza uśrednianie wielkości już uśrednionych. Jest więc uśrednieniem stałych, zatem równy jest po prostu  $C \cdot v_p$ . Następne dwa składniki sumy [1.8] są równe zeru, gdyż wielkości już uśrednione mogą być w procesie uśrednienia traktowane jako stałe, a uśrednianie fluktuacji powoduje ich wyzerowanie, tj.  $\overline{C \cdot v'}^w = C \cdot \overline{v'}^w = C \cdot 0 = 0$  i  $\overline{c' + v_p}^w = \overline{c'}^w + v_p = 0 + v_p = 0$ . Ostatecznie wzór [1.9] przyjmuje postać:

$$\overline{c \cdot v}^w = C \cdot v_p + \overline{c' \cdot v'}^w \quad [1.10]$$

Wielkość po lewej stronie równania [1.10] reprezentuje makroskopowy strumień masy substancji rozpuszczonej w wodzie, wyznaczony w wyniku uśrednienia strumienia mikroskopowego w wodzie porowej, a jego składowe – prawa strona wzoru [1.10] – są miarą unoszenia adwekcyjnego i rozpraszania cząsteczek danej substancji przez procesy i oddziaływania na poziomie mikroskopowym. Składowa  $\overline{c' \cdot v'}^w$  makroskopowego strumienia reprezentuje wynik działania dwóch mechanizmów rozpraszających daną substancję: procesu dyfuzji oraz procesu dyspersji. W powszechnie stosowanym opisie przyjmuje się, że mechanizmy te działają niezależnie. Istotnie, rozpraszanie dyfuzyjne, będące rezultatem zderzeń cząsteczek wody z cząsteczkami danej substancji (tj. zderzeń na poziomie molekularnym), nie zależy od rozkładu prędkości w skali poru. W rezultacie składowa  $\overline{c' \cdot v'}^w$  może być przedstawiona jako suma dwóch strumieni w wodzie porowej:

$$\overline{c' \cdot v'}^w = (\overline{c' \cdot v'}^w)_{dyf} + (\overline{c' \cdot v'}^w)_{dysp} = J_{dyf}^* + (\overline{c' \cdot v'}^w)_{dysp} = -D_M^* \text{grad}(C) + (\overline{c' \cdot v'}^w)_{dysp} \quad [1.11]$$

Drugi z mechanizmów rozpraszających, tzw. *dyspersję mechaniczną*, opisuje się makroskopowo, przyjmując za J. Bearem (1972) analogiczny jak dla dyfuzji molekularnej model składowej dyspersyjnej strumienia masy:

$$J_{dysp}^* = (\overline{c' \cdot v'}^w)_{dysp} = -D_{dysp}^* \text{grad}(C) \quad [1.12]$$

gdzie:

$D_{dysp}^*$  – współczynnik dyspersji odniesiony do przestrzeni porowej [m<sup>2</sup>/s].

Podstawienie wzoru [1.12] do wzoru [1.11] prowadzi do wyrażenia na strumień masy danej substancji w wodzie wypełniającej pory ośrodka skalnego:

$$\overline{c' \cdot v'}^w = -D_h^* \text{grad}(C) \quad [1.13]$$

gdzie:

$D_h^* = D_M^* + D_{dysp}^*$  – współczynnik dyspersji hydrodynamicznej [m<sup>2</sup>/s] [1.14]

Oznaczając przez  $J^*$  całkowity strumień masy danej substancji w wodzie wypełniającej przestrzeń porową, otrzymuje się ostatecznie:

$$J^* = J_{adv}^* + J_{dyf}^* + J_{dysp}^* \quad [1.15]$$

Podstawienie wzorów [1.2d], [1.4] oraz [1.12] do wzoru [1.15] prowadzi do wyrażenia:

$$J^* = C \cdot v_p - D_h^* \text{grad}(C) \quad [1.16]$$

Makroskopowe odpowiedniki wielkości fizycznych otrzymane w wyniku uśrednienia odpowiednich wielkości mikroskopowych w części przestrzeni wypełnionej wodą porową można (abstrakcyjnie) przypisać punktowi środkowemu REV. Taki zabieg oznacza, że przyjęty zostaje tzw. *model continuum* przepływu wód podziemnych. Model ten jest dziś powszechnie obowiązującym. W modelu continuum wielkości fizyczne, takie jak: prędkość, ciśnienie w wodzie (wysokość hydrauliczna), stężenia substancji rozpuszczonych w wodzie czy omawiane tutaj strumienie masy zdefiniowane są we *wszystkich* punktach przestrzeni zajmowanej przez ośrodek porowaty. W rezultacie wyeliminowane są trudne do interpretacji punkty nieciągłości oraz nieliniowości na granicy *woda–ciało stałe* a operacje matematyczne (np. różniczkowanie) nie natrafiają na różnego rodzaju osobliwości uniemożliwiające przeprowadzenie obliczeń.

Makroskopowy strumień masy  $J^*$  uzyskany w wyniku uśredniania odpowiednich strumieni mikroskopowych w wodzie wypełniającej pory skały oraz strumień  $J$  opisujący transport w *continuum* (wypełniającym całą przestrzeń) związane są prostą zależnością:

$$J = n_e \cdot J^* \quad [1.17]$$

Podstawienie wzoru [1.16] do [1.17] pozwala wyrazić *całkowity makroskopowy strumień masy substancji w dowolnym punkcie całej przestrzeni* (obejmującej zarówno wodę, jak i szkielet skalny) *za pomocą wielkości makroskopowych  $C$  oraz  $v_p$  określonych w wodzie wypełniającej pory gruntu*:

$$J = n_e \cdot C \cdot v_p - n_e \cdot D_h^* \text{grad}(C) \quad [1.18]$$

Wielkości  $n_e$  oraz  $D_h^*$  są parametrami przyjętego modelu migracji. Są one wyznaczone za pomocą odpowiednich pomiarów laboratoryjnych lub polowych – rozdział 2.

Model procesu transportu substancji rozpuszczonej w wodzie, wzór [1.18], ma ważne *uogólnienie* związane z faktem, że właściwości dyspersyjne ośrodka skalnego nie są na ogół izotropowe – są właściwościami wykazującymi *anizotropowość*, czyli taką właściwość dyspersyjną ośrodka porowatego, która oznacza zależność każdej ze składowych  $J_{dysp,1}^*, J_{dysp,2}^*, J_{dysp,3}^*$  strumienia dyspersyjnego od *wszystkich* składowych gradientu stężenia.

W ogólnym przypadku anizotropowości występowanie spadku stężenia danej substancji w jednym kierunku wywołuje powstanie strumieni dyspersyjnych także w pozostałych kierunkach, nawet jeśli w kierunkach tych nie występowały odpowiednie spadki stężenia substancji rozpuszczonej. Ten ogólny przypadek nie jest tutaj omawiany – zainteresowany czytelnik może znaleźć odpowiednie informacje np. w pracy J. Beara (1972).

W rozważaniach przytoczonych niżej przyjmuje się, że każda ze składowych  $J_{dysp,1}^*$ ,  $J_{dysp,2}^*$ ,  $J_{dysp,3}^*$  strumienia dyspersyjnego zależy *tylko od jednej* składowej gradientu stężenia, mianowicie  $J_{dysp,i}^*$  zależy od  $\partial C / \partial x_i$ , ( $i = 1, 2, 3$ ). W tym przypadku parametry geometryczne porów oraz właściwości fizyczne powierzchni ziaren gruntu powodują, że występowanie takich samych spadków stężenia danej substancji w różnych kierunkach wywołuje w tych kierunkach różne strumienie dyspersyjne. Jest to tzw. *ortotropowość* ośrodka porowatego. J. Bear (*op.cit.*) podał prosty, do dziś stosowany, model pozwalający wyznaczyć składowe  $J_{dysp,1}^*$ ,  $J_{dysp,2}^*$ ,  $J_{dysp,3}^*$  strumienia dyspersyjnego w kierunku zgodnym z wektorem prędkości porowej oraz w dwóch kierunkach poprzecznych. Model ten zakłada, że współczynnik dyspersji jest proporcjonalny do modułu wektora prędkości porowej wody, ale współczynniki proporcjonalności dla każdej ze składowych, zwane stałymi dyspersji, mogą być różne. Zakładając, że kierunek „1” pokrywa się z kierunkiem wektora  $v_p$ , składowe wektora  $J_{dysp}$  można wyznaczyć z następujących zależności:

$$\begin{aligned} J_{dysp,1}^* &= -\alpha_L v_p \frac{\partial C}{\partial x_1}, & J_{dysp,2}^* &= -\alpha_T v_p \frac{\partial C}{\partial x_2}, \\ J_{dysp,3}^* &= -\alpha_T v_p \frac{\partial C}{\partial x_3} \end{aligned} \quad [1.19]$$

gdzie:

- $\alpha_L, \alpha_T$  – stałe dyspersji podłużnej i poprzecznej [m],
- $v_p$  – uśredniona prędkość porowa [m/s].

Wzory [1.19] oznaczają fizycznie, że substancje rozpuszczone w wodzie przemieszczając się zgodnie z generalnym kierunkiem wektora prędkości porowej są dyspersyjnie rozpraszane zarówno w kierunku wyznaczonym przez ten wektor, jak i w kierunkach poprzecznych. Może się zdarzyć w szczególności, że część cząsteczek danej substancji będzie wyprzedzała front adwekcyjnego przemieszczania się substancji rozpuszczonej. Z teoretycznego punktu widzenia wprowadzenie stałych dyspersji podłużnej i poprzecznej uprościło zagadnienie parametryzacji procesu dyspersji – sprowadziło to zagadnienie do problemu wyznaczenia na drodze doświadczalnej dwóch liczb  $\alpha_L, \alpha_T$ . W rozdziale 2 rola stałych dyspersji jest omawiana w związku z zagadnieniem mieszania skal, powodującym, że w warunkach polowych ilościowe szacowanie strumieni dyspersyjnych jest wciąż jednym z trudniejszych (i nie do końca rozwiązanych) problemów hydrogeologii.

W wielu realnych sytuacjach współczynnik dyspersji nie jest więc wielkością skalarną, lecz macierzą  $D_{dysp}^*$ , która w przypadku ortotropowości ośrodka skalnego jest macierzą diagonalną.

Zatem także współczynnik dyspersji hydrodynamicznej jest macierzą diagonalną. Jej najprostszą postać przedstawia wzór:

$$\underline{D}_h^* = \begin{bmatrix} D_M^* + \alpha_L v_p & 0 & 0 \\ 0 & D_M^* + \alpha_T v_p & 0 \\ 0 & 0 & D_M^* + \alpha_T v_p \end{bmatrix} \quad [1.20]$$

Uwaga: niektórzy autorzy (np. S.E. Ingebritsen, W.E. Sanford, 1998) w tym miejscu podają inną wersję wzoru [1.20], mianowicie:

$$\underline{\underline{D_h^*}} = \begin{bmatrix} \frac{D_M^*}{n_e} + \alpha_L v_p & 0 & 0 \\ 0 & \frac{D_M^*}{n_e} + \alpha_T v_p & 0 \\ 0 & 0 & \frac{D_M^*}{n_e} + \alpha_T v_p \end{bmatrix} \quad [1.20a]$$

Taki wzór wynika z innej, przyjętej przez nich, definicji  $D_M^*$ . Zamiast definicji [1.5], zastosowanej w niniejszym poradniku, definiują oni efektywny współczynnik dyfuzji molekularnej jako  $D_M^* = \frac{n_e}{\tau} D_M$ . W oczywisty sposób obydwie definicje – [1.20] i [1.20a] – są identyczne i definiują tę samą wielkość fizyczną  $\underline{\underline{D_h^*}}$ . W dalszym ciągu, konsekwentnie, stosowane będą definicje [1.5] oraz [1.20].

Z definicji [1.20] współczynnika dyspersji hydrodynamicznej wynika bezpośrednio, że w przypadku małych prędkości porowych współczynnik ten równy jest współczynnikowi dyfuzji molekularnej. Oznacza to w praktyce, że przepływy wód podziemnych w glinach i iłach, charakteryzujące się zwykle małymi prędkościami porowymi, wyznaczają dyfuzyjny charakter transportu substancji rozpuszczonych w wodzie.

Wektor reprezentujący strumień transportu danej substancji w całej przestrzeni wyraża się ostatecznie wzorem analogicznym do wzoru [1.18]:

$$J = n_e \cdot C \cdot v_p - n_e \cdot \underline{\underline{D_h^*}} \text{grad}(C) \quad [1.21]$$

Wzór [1.21] pozwala szacować wypadkowy strumień masy substancji rozpuszczonej w wodzie transportowanej adwekcyjnie, dyfuzyjnie i dyspersyjnie w dowolnym miejscu warstwy wodonośnej pod warunkiem znajomości pola prędkości  $v_p$  oraz pola stężenia  $C$ . Pole prędkości  $v_p$  jest wyznaczone zazwyczaj z równania przepływu wód podziemnych i zastosowania prawa Darcy, natomiast wyznaczenie pola stężeń wymaga rozwiązania tzw. *równania adwekcji–dyspersji (A–D)*, które jest złożeniem prawa ciągłości i wzoru [1.21]. Równanie A–D, zwane też *równaniem transportu (masy)* jest opisane w rozdziale 1.5.

## 1.4. PRAWO CIĄGŁOŚCI

Prawo ciągłości w trójwymiarowym continuum oznacza, że masa cząsteczek substancji rozpuszczonej w wodzie jest zachowana w przypadku braku źródeł lub upustów tej substancji. Gdy źródła/upusty występują, ich działanie musi być *explicite* uwzględnione w postaci tzw. *członów źródłowych (upustowych)* opisujących ilość masy danej substancji powstającej (znikającej) w jednostce objętości wody w jednostce czasu. Człony źródłowe przyjmują wartości dodatnie, podczas

gdy człony upustowe są ujemne. Prawo ciągłości dla pewnej substancji rozpuszczonej w wodzie płynącej w ośrodku porowatym dane jest następującym wzorem:

$$\frac{\partial(n_e C)}{\partial t} = -\operatorname{div}(J) + n_e s \quad [1.22]$$

gdzie:

- $n_e$  – porowatość efektywna [–],
- $C$  – stężenie substancji w wodzie [ $\text{kg}/\text{m}^3\text{H}_2\text{O}$ ],
- $J$  – strumień masy [ $\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$ ],
- $s$  – człon źródłowo-upustowy [ $\text{kg}/\text{m}^3\text{H}_2\text{O}/\text{s}$ ].

Prawa strona wzoru [1.22] jest *sumą* masy pozostawianej przez przepływający strumień danej substancji w jednostce objętości i w jednostce czasu oraz masy wygenerowanej w jednostce objętości i w jednostce czasu przez źródło. Natomiast lewa strona równania reprezentuje przyrost/ubytok ilości masy w jednostce objętości na jednostkę czasu. Równość lewej i prawej strony wzoru [1.22] oznacza wymaganie, by spełnione było prawo zachowania masy. W przypadku gdy człon  $s$  równania [1.22] jest *członem upustowym*, jego obecność powoduje odpowiednie zmniejszanie się stężenia migrującej substancji w wodzie. Typowym przykładem działania członu upustowego jest występowanie zjawiska sorpcji cząstek (jonów) substancji rozpuszczonej w wodzie na powierzchni ośrodka skalnego. W wielu ośrodkach skalnych można przyjąć, że (makroskopowe) stężenie substancji  $C$  oraz (makroskopowe) stężenie substancji zasorbowanej na powierzchni ciała stałego są w szerokim przedziale prędkości przepływu wzajemnie proporcjonalne; odpowiedni współczynnik proporcjonalności nosi nazwę bezwymiarowej *stałej podziału* danej substancji pomiędzy fazą ciekłą i fazą stałą i oznaczany jest przez  $K$ . W stanie równowagi chemicznej człon upustowy  $s$ , reprezentujący szybkość sorbowania się danej substancji na powierzchni fazy stałej, jest proporcjonalny do szybkości zmian stężenia tej substancji w wodzie i daje się przedstawić w postaci:

$$s = -K \frac{\partial C}{\partial t} \quad [1.22a]$$

Zagadnienie sorpcji jest szerzej przedstawione w rozdziale 1.6. W szczególności podany jest tam związek pomiędzy wartością stałej podziału  $K_d$ , wyznaczaną doświadczalnie, a bezwymiarową stałą podziału  $K$ .

## 1.5. RÓWNANIE TRANSPORTU

Podstawienie wzoru [1.18] bezpośrednio do prawa ciągłości [1.22] pozwala sformułować tzw. *równanie adwekcji–dyspersji, równanie A–D*. Przy założeniu, że porowatość efektywna ośrodka gruntowego nie ulega zmianie wskutek odkształceń mechanicznych lub zatykania porów produktami reakcji chemicznych ( $n_e = \text{const.}$ ), równanie A–D przyjmuje standardową postać (D.J. Furbish, 1997):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}(\underline{D}_h^* \operatorname{grad} C) - \operatorname{div}(C v_p) + s \quad [1.23]$$

Gdy migracji substancji rozpuszczonej w wodzie towarzyszy zjawisko sorpcji, a człon źródłowy opisany jest wzorem [1.22a], równanie transportu [1.23] przyjmuje prostszą postać:

$$\frac{\partial(1+K)C}{\partial t} = \text{div}(\underline{D_h^*} \text{grad } C) - \text{div}(C v_p) \quad [1.23a]$$

Równanie [1.23a] można równoważnie zapisać w postaci:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}\left(\frac{D_h^*}{R} \text{grad } C\right) - \text{div}\left(C \frac{v_p}{R}\right) \quad [1.23b]$$

gdzie:

$R = 1 + K$  – tzw. współczynnik opóźnienia (retardacji).

Ta postać równania transportu substancji rozpuszczonych w wodzie jest szczególnie wygodna, gdyż został wyeliminowany z niej człon źródłowy, związany z sorpcyjnym działaniem ośrodka skalnego – równanie ma formalnie postać równania transportu bez sorpcji. Stosowanie zmodyfikowanego równania [1.23b] w sytuacji, gdy sorpcja na powierzchni ośrodka skalnego występuje i jest w stanie równowagi wymiany jonów z wodą, sprowadza się do modyfikacji współczynnika dyspersji hydrodynamicznej poprzez podzielenie go przez współczynnik retardacji  $R$  oraz do zmniejszenia wartości prędkości porowej  $R$ -krotnie. Iloraz współczynnika dyspersji i współczynnika retardacji występujący w równaniu [1.23b] nosi nazwę *pozornego współczynnika dyspersji*, a prędkość porowa podzielona przez współczynnik retardacji nazywana jest też *pozorną prędkością porową*. Podejście uwzględniające sorpcję poprzez wprowadzenie współczynnika retardacji jest dyskutowane w rozdziale 1.6 oraz zastosowane w praktycznych obliczeniach migracji w obiekcie badawczym opisanym w rozdziale 3.4.6.

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

- a) określenie *warunku początkowego*,
- b) sformułowanie odpowiednich *warunków brzegowych*.

Warunkiem początkowym jest funkcja  $C_0$ , reprezentująca rozkład przestrzenny stężenia w chwili  $t = 0$ , tj.  $C(x, y, z, 0) = C_0(x, y, z)$  dla  $(x, y, z) \in \Omega$ , gdzie  $\Omega$  – obszar przepływu.

Warunki brzegowe równania [1.23] muszą być określone dla wszystkich punktów na brzegu obszaru przepływu  $\Omega$ , tj. dla  $(x, y, z) \in \partial\Omega$ , gdzie  $\partial\Omega$  oznacza brzeg obszaru  $\Omega$ , oraz dla chwil czasowych  $t > 0$ . Warunki brzegowe dla równania A–D przyjmują jedną z trzech standardowych postaci:

– *warunku I rodzaju* (zwanego też warunkiem Dirichleta), który definiuje zmienność czasową stężenia zanieczyszczenia  $C(x, y, z, t)$  na pewnym segmencie brzegu  $\partial\Omega_1$  za pomocą przyjętej na podstawie szacowania lub znanej funkcji  $\tilde{C}(x, y, z, t)$ , tj.

$$C(x, y, z, t) = \tilde{C}(x, y, z, t) \text{ dla } (x, y, z) \in \partial\Omega_1 \subset \partial\Omega. \quad [1.24a]$$

– *warunku II rodzaju* (zwanego też warunkiem Neumanna), który definiuje zmienność czasową składowej normalnej (do brzegu) strumienia masy zanieczyszczenia  $J_n(x, y, z, t)$  na pewnym segmencie brzegu  $\partial\Omega_2$  za pomocą przyjętej na podstawie szacowania lub znanej funkcji  $\tilde{J}_n(x, y, z, t)$ , tj.

$$J_n(x, y, z, t) = \tilde{J}_n(x, y, z, t) \text{ dla } (x, y, z) \in \partial\Omega_2 \subset \partial\Omega. \quad [1.24b]$$

– *warunku III rodzaju* (zwanego też warunkiem Cauchy’ego), który definiuje zmienność czasową kombinacji liniowej stężenia  $C(x, y, z, t)$  oraz składowej normalnej (do brzegu) strumienia masy zanieczyszczenia  $J_n(x, y, z, t)$  na pewnym segmencie brzegu  $\partial\Omega_3$  za pomocą przyjętej na podstawie szacowania lub znanej funkcji  $\tilde{\varphi}(x, y, z, t)$ , tj.

$$\alpha \cdot C(x, y, z, t) + \beta \cdot J_n(x, y, z, t) = \tilde{\varphi}(x, y, z, t) \text{ dla } (x, y, z) \in \partial\Omega_3 \quad [1.24c]$$

gdzie:

$\alpha, \beta$  – znane lub przyjęte współczynniki kombinacji liniowej  $C(x, y, z, t)$  oraz  $J_n(x, y, z, t)$ .

Segmenty brzegu, na których zdefiniowane są różne warunki brzegowe, albo nie mają punktów wspólnych, albo (w przypadku dwuwymiarowym) mają 1 lub 2 punkty wspólne na linii brzegowej, albo (w przypadku trójwymiarowym) mają wspólną część pewnej linii na powierzchni brzegowej. Zawsze jednak warunki brzegowe muszą być zdefiniowane na segmentach pokrywających w sumie cały brzeg obszaru przepływu, tj.  $\partial\Omega_1 \cup \partial\Omega_2 \cup \partial\Omega_3 = \partial\Omega$ . Naturalnie, mogą występować sytuacje, gdy na całym brzegu obszaru przepływu występuje tylko jeden z typów warunków brzegowych. Wyjątek stanowi warunek II rodzaju, który nie może występować samodzielnie na całym brzegu obszaru przepływu, gdyż prowadzi to do niejednoznaczności rozwiązania równania [1.23].

Konieczność definiowania warunku początkowego i warunków brzegowych nakłada dość oczywiste (choć często niedotrzymywane) wymaganie, by warunki te były wzajemnie spójne, tj. by warunki brzegowe określone na poszczególnych segmentach brzegu nie wprowadzały nieciągłości opisywanych przez nie wielkości fizycznych w punktach wspólnych segmentów oraz by wartości warunku początkowego na brzegu były identyczne z wartościami warunków brzegowych dla chwili  $t = 0$ .

Ponadto należy pamiętać, że zarówno warunek początkowy, jak i warunki brzegowe dla przepływu wody oraz dla transportu masy są znane jedynie w przybliżeniu i w związku z tym wnoszą do modelu tych procesów odrębne niepewności.

Należy zauważyć, że *rozwiązania analityczne* równania [1.23] są znane jedynie dla sytuacji bardzo uproszczonych – jednorodnych i izotropowych warstw wodonośnych o nieskomplikowanych geometriach, prostych warunkach brzegowych i najczęściej dla przypadków przepływów ustalonych (migracji ustalonej) o niskiej wymiarowości (np. Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, 1968; M.Th. van Genuchten, W.J. Alves, 1982). Choć wzory analityczne sprawiają wrażenie bardzo dokładnych, użyteczność rozwiązań analitycznych równania A–D ogranicza się zwykle do szacowania pewnych właściwości transportu, np. czasu przebywania cząsteczek zanieczyszczenia w warstwie wodonośnej, generalnego opisu migracji chmury zanieczyszczeń, stopnia redukcji stężenia substancji rozpuszczonej w wodzie w wyniku biodegradacji lub rozpadu promieniotwórczego itp. Powodem takiego stanu rzeczy jest nieprzystawanie założeń poczynionych w trakcie wyprowadzania rozwiązania analitycznego do fizycznej rzeczywistości procesu migracji. Niemniej jednak wzory analityczne mają wciąż zastosowanie – przeważnie do interpretacji wyników dobrze przygotowanych i kontrolowanych eksperymentów laboratoryjnych lub polowych. W następnym rozdziale niektóre proste rozwiązania równania A–D są wykorzystane do identyfikacji parametrów migracji masy w ośrodku porowatym (skale). Identyfikacja parametrów migracji substancji rozpuszczonej w wodzie za pomocą wzorów analitycznych wymaga dokonania bardzo wyraźnego rozróżnienia *dwóch interpretacji pojęcia „stężenia”* – wielkości fizycznej



występującej w równaniu A–D. Zwrócili na to uwagę A. Kreft i A. Zuber (1978). Klasyczna definicja stężenia wynika z procedury uśredniania przestrzennego (uśredniania po objętości), jaką stosuje się przy przejściu od opisu mikroskopowego do makroskopowego procesu migracji masy w ośrodku porowatym – patrz rozdział 1.3. W myśl tej procedury stężenie jest zdefiniowane jako stosunek masy danej substancji, wyrażoną w kg przypadającą na jednostkę objętości wody (np. na  $1 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ). Klasyczne stężenie oznacza się symbolem  $C_r$  i nazywa się *stężeniem uśrednionym po objętości* (lub *stężeniem rezydentnym*). Stężenie może być także zdefiniowane (interpretowane) jako stosunek strumienia masy danej substancji (wyrażonego w  $\text{kg/m}^2/\text{s}$ ) do przepływu właściwego objętościowego wody  $-q$  (wyrażonego w  $\text{m}^3 \text{ H}_2\text{O}/\text{m}^2/\text{s}$ ). Stężenie to oznacza się symbolem  $C_f$  i nazywa *stężeniem uśrednionym po strumieniu* (lub *stężeniem strumieniowym*). Stężenie to jest w ogólnym przypadku różne od stężenia rezydentnego. Najbardziej istotną właściwością tych definicji jest fakt, że obydwie wielkości spełniają równanie adwekcji–dyspersji. Innymi słowy równanie A–D jest inwariantne względem tych dwóch typów stężeń (V. Batu, 2006). Fakt, że stężenia  $C_r(x, t)$  i  $C_f(x, t)$ , będące rozwiązaniami tego samego równania, różnią się na ogół dla każdego ustalonego punktu przestrzeni  $x$  i dla każdej chwili czasu  $t$  wynika z faktu, że dla tych samych warunków fizycznych występujących na brzegu obszaru przepływu (np. dla ustalonego sposobu zasilania warstwy wodonośnej czy kolumny pomiarowej) definiuje się dla nich (matematycznie) różne warunki brzegowe. W przypadku 1-wymiarowego równania A–D wartości stężenia rezydentnego mogą być przeliczone na wartości stężenia strumieniowego według następującej zależności (*op. cit.*):

$$C_f(x, t) = C_r(x, t) - \frac{D_L^*}{v_p} \frac{\partial C_r(x, t)}{\partial x} \quad [1.25]$$

i odwrotnie, wartości stężenia strumieniowego mogą być przeliczone na wartości stężenia rezydentnego

$$C_r(x, t) = \frac{v_p}{D_L^*} \exp\left(\frac{v_p}{D_L^*} x\right) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\xi v_p}{D_L^*} \xi\right) C_f(\xi, t) d\xi \quad [1.26]$$

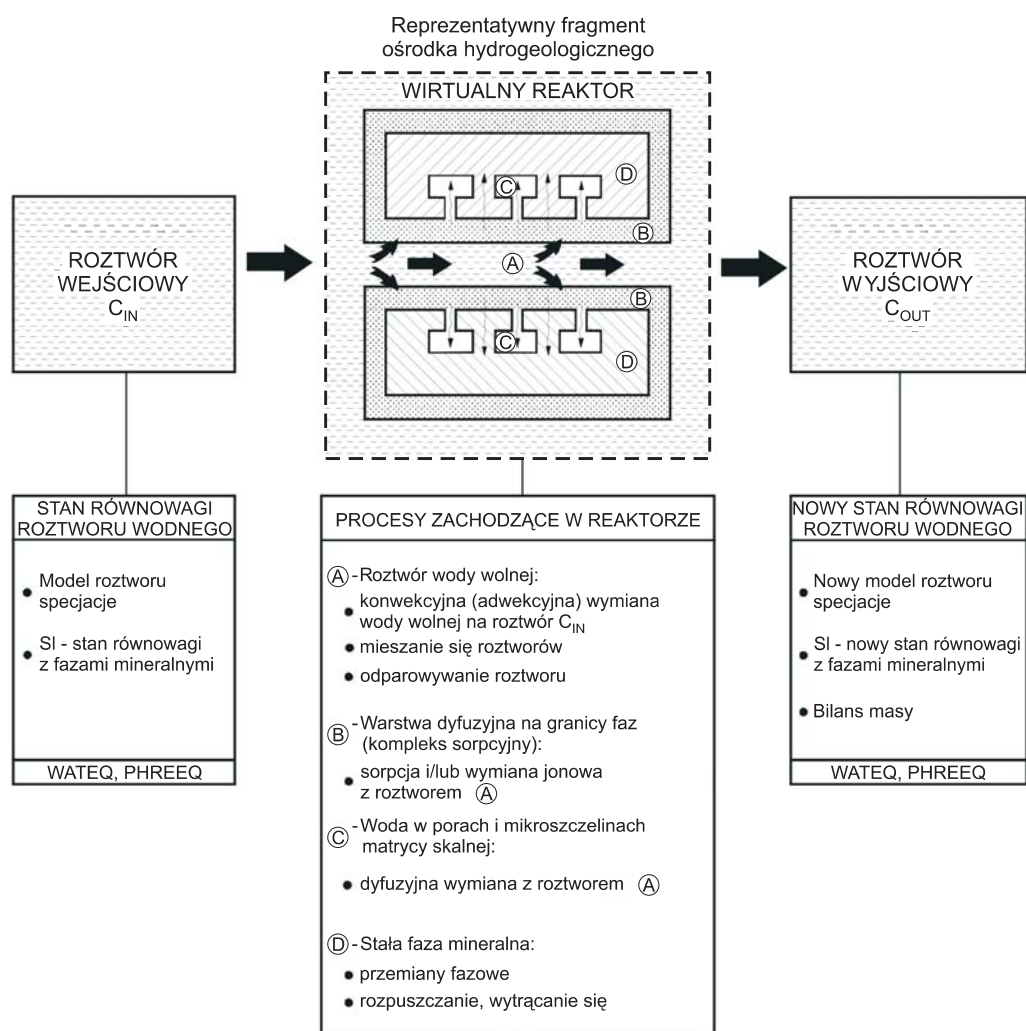
Powód używania dwóch interpretacji (definicji) stężenia w związku z równaniem A–D jest czysto pragmatyczny – niektóre techniki pomiaru stężenia stosowane w eksperymentach polowych lub laboratoryjnych dotyczących migracji substancji rozpuszczonych w ośrodku porowatym nawiązują bezpośrednio do rezydentnej definicji stężenia, a inne – do definicji strumieniowej. Zagadnienie to jest szczegółowo omawiane w rozdziałach 2.2.1.1 – 2.2.1.3.

W ogólnym przypadku, tj. gdy wymuszenia zewnętrzne (warunki brzegowe) oraz człony źródłowo-upustowe są zmienne w czasie lub gdy przepływy wód podziemnych i transport zanieczyszczeń zależą od parametrów zmiennych przestrzennie (niejednorodnych), powszechnie akceptowane są *rozwiązania przybliżone*. Wyrażenie „rozwiązania przybliżone” jest synonimem rozwiązań równań fizyki matematycznej, uzyskiwanych za pomocą metod numerycznych. Obecnie najczęściej stosowaną metodą numeryczną jest *metoda elementu skończonego*, naturalnie przystosowana do znajdowania rozwiązań przybliżonych w siatce dyskretyzacji o zmiennej gęstości w dwu- lub trójwymiarowych obszarach przepływu o złożonej geometrii i skomplikowanej przestrzennej zmienności parametrów transportu masy.

## 1.6. OPÓŹNIENIE PRZENOSZENIA SUBSTANCJI

### 1.6.1. Charakterystyka ogólna

Migracja substancji w warstwie wodonośnej jest uwarunkowana procesami fizykochemicznymi. Jeśli wyobrazimy sobie reprezentatywny fragment warstwy wodonośnej, to możemy go w uproszczeniu przedstawić jako reaktor (ryc. 1.3), w którym zachodzi wzajemne oddziaływanie między roztworem wodnym a fazą stałą, jak również z gazami i ewentualnymi organizmami żywymi.



Ryc. 1.3. Schemat przebiegu procesów wymiany masy między roztworem wodnym a fazą stałą (wg E. Osmędy-Ernst i S. Witzaka, 1991b; zmieniony)

Roztwór wodny, ukształtowany w poprzedzającym reaktor fragmencie warstwy wodonośnej, wnikając do reaktora dąży do uzyskania stanu równowagi z otaczającym ośrodkiem. Zachodzi przy tym wymiana masy między roztworem a fazą stałą. Tworzy się nowy stan równowagi chemicznej i skład roztworu ulega modyfikacji. Roztwór końcowy opuszczający reaktor w mniejszym lub większym stopniu różni się od roztworu wejściowego. W warstwie wodonośnej, którą można przedstawić jako ciąg wielu tego typu elementów, wytwarza się zmienne pole hydrogeochemiczne. Jeśli z wodą migrują zanieczyszczenia, to są one przenoszone na skutek adwekcji A, mogą być zatrzymywane w kompleksie sorpcyjnym B, przenoszone dyfuzyjnie do mikroporów C lub mogą przechodzić do fazy stałej D. Wszystkie te procesy posiadają określoną kinetykę i nie zawsze roztwór jest w stanie uzyskać stan równowagi. W przypadku ośrodka porowego naturalna szybkość strumienia wód podziemnych jest na tyle mała (w Polsce średnio około 0,3 m/d), że w większości obliczeń możemy kinetykę procesów pominąć, zakładając praktycznie uzyskanie stanu równowagi roztworu wodnego z ośrodkiem skalnym. Wymiana jonowa na przykład jest procesem szybkim, przebiegającym w glebie w ciągu kilku minut (J. Gliński, 1995).

Jednym z istotnych czynników wpływających na migrację substancji w wodach podziemnych jest możliwość opóźnienia ruchu szeregu substancji względem średniej szybkości wód podziemnych. Opóźnienie takie może być efektem:

- sorpcji substancji przez materiał warstwy wodonośnej,
- dyfuzyjnego przenikania substancji z kanalików aktywnie przewodzących wodę do porowatej matrycy skalnej w skałach o podwójnej porowatości (A. Zuber, J. Motyka, 1994; A. Zuber i in., 2001).

Efekt opóźnienia jest uwzględniany w równaniu transportu masy przez wprowadzenie współczynnika opóźnienia lub retardacji  $R$ . Opóźnienie manifestuje się zatem  $R$ -krotnie wolniejszym ruchem substancji ulegającej tym zjawiskom względem średniej szybkości ruchu wody podziemnej:

$$R = \frac{U^*}{U} \quad [1.27]$$

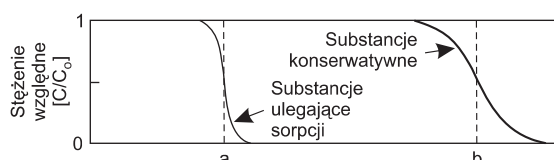
gdzie:

$U^*$  – średnia prędkość migracji substancji ulegającej opóźnieniu w wyniku sorpcji i/lub dyfuzji do nieaktywnych por matrycy skalnej [m/d].

$U$  – średnia rzeczywista prędkość wód podziemnych (średnia prędkość porowa) [m/d],

Jeśli efekt opóźnienia wywołany jest przez sorpcję, substancje reaktywne ulegające temu procesowi opóźniają się  $R$  razy względem substancji konserwatywnych, które sorpcji nie ulegają, jak np. chlorki  $Cl^-$  (ryc. 1.4).

Jeśli opóźnienie wynika z dyfuzji do nieaktywnych porów matrycy skalnej, to ulegają mu również substancje konserwatywne. Dla substancji reaktywnych ulegających sorpcji całkowite opóźnienie jest iloczynem opóźnień wynikających z obu procesów.



Ryc. 1.4. Efekt wpływu sorpcji na zasięg migracji substancji w wodach podziemnych (C.W. Fetter, 2001)

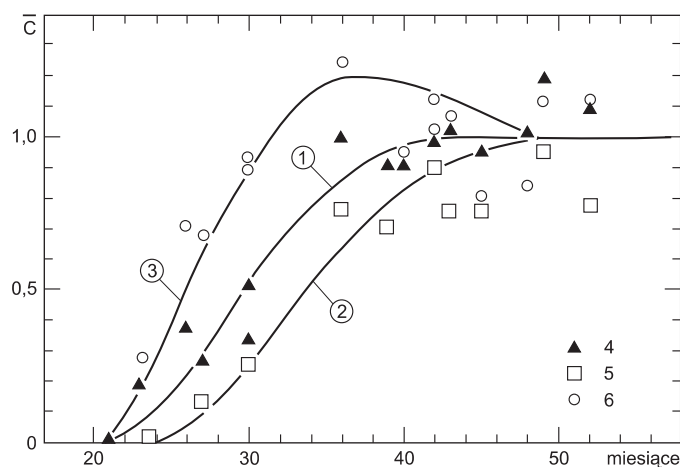
T a b e l a 1.3

Klasy intensywności sorpcji (wg E. Osmędy-Ernst i S. Witczaka, 1991)

Klasy intensywności sorpcji	Współczynnik opóźnienia $R$
1. Sorpcja nie zachodzi	1
2. Sorpcja mała	1–2
3. Sorpcja średnia	2–10
4. Sorpcja duża	10–100
5. Sorpcja bardzo duża	100–1000
6. Sorpcja nieograniczona	>1000

Współczynnik opóźnienia  $R$  jako efekt sorpcji może przyjmować bardzo szeroki zakres wartości (tab. 1.3).

Opóźnienie wynikające z dyfuzji do nieaktywnych por matrycy skalnej może w niektórych przypadkach przyjmować znaczne wartości. A. Zuber i in. (2001) dla utworów kredowych niecki lubelskiej określili je na kilkadziesiąt razy. Znaczne opóźnienie występuje w tym przypadku ze względu na znaczny kontrast między porowatością matrycy skalnej ( $n_o = n_m + n_s$ ) w stosunku do porowatości szczelinowej efektywnie przewodzącej wodę.



Ryc. 1.5. Krzywe zmian czasowych stężeń względnych jonów ulegających wymianie jonowej obserwowane w piezometrze P11 na przedpolu zbiornika odpadów poflotacyjnych Gilów (A.S. Kleczkowski red., 1984)

1 – krzywa dopasowana do przejścia chlorków  $\text{Cl}^-$  ( $\alpha_L = 8$  m); 2 – krzywa dopasowana do przejścia jonów sodu  $\text{Na}^+$  ( $R \approx 1,15$ ); 3 – krzywa przejścia dla wapnia  $\text{Ca}^{2+}$  obliczona na podstawie krzywych 1 i 2 ( $R \approx 0,87$ ); 4–6 – obserwowane koncentracje względne ( $C$ ): 4 – dla  $\text{Cl}^-$  przy  $(C^o - C_o) = 1790$  mg/dm<sup>3</sup>, 5 – dla  $\text{Na}^+$  przy  $(C^o - C_o) = 1300$  mg/dm<sup>3</sup>, 6 – dla  $\text{Ca}^{2+}$  przy  $(C^o - C_o) = 760$  mg/dm<sup>3</sup>

$$R = \frac{n_o}{n_e} \quad [1.28]$$

gdzie:

$n_o$  – porowatość odkryta równa sumie porowatości matrycy i porowatości szczelinowej  $n_o = n_m + n_s$  [-],

$n_e$  – porowatość efektywna równa porowatości szczelinowej ( $n_e = n_s$ ).

Możliwe jest również zjawisko postrzegane jako względne przyspieszenie ruchu niektórych substancji dzięki wymianie jonowej (A.S. Kleczkowski, Nguyen Manh Ha, 1977; P. Małozzewski i in., 1980; A.S. Kleczkowski red., 1984). W przypadku pokazanym na ryc. 1.5 widać opóźnienie migracji sodu ulegającego sorpcji w porównaniu z nieulegającym sorpcji jonem  $\text{Cl}^-$ . Ponieważ sorpcja sodu łączy się z jednoczesnym uwolnieniem wapnia z kompleksu sorpcyjnego (wymiana jonowa), wapń porusza się względnie szybciej od jonów  $\text{Cl}^-$ .

### 1.6.2. Zjawisko sorpcji i wymiany jonowej

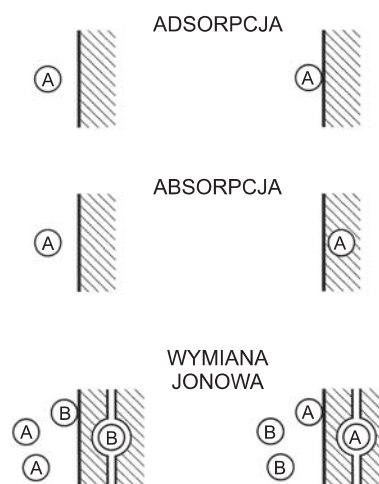
Gleby, utwory strefy aeracji oraz skały wodonośne posiadają zdolność sorbowania wielu substancji chemicznych rozpuszczonych w wodach podziemnych. W tej strefie zjawisko sorpcji powoduje zmianę stężenia substancji chemicznych związanych z fazą stałą w wyniku transferu masy pomiędzy roztworem a fazą stałą.

Procesy sorpcyjne można podzielić zgodnie z ryciną 1.6 na:

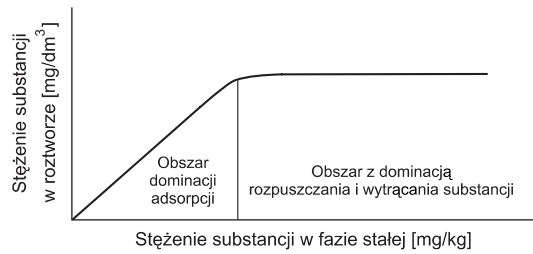
- adsorpcję – substancja chemiczna gromadzi się na powierzchni fazy stałej;
- absorpcję – substancja jest pochłaniana do wnętrza fazy stałej;
- wymianę – zastępowanie jednej substancji związanej z fazą stałą na inną.

Procesy sorpcyjne mogą być w wielu przypadkach opisane za pomocą klasycznego prawa działania mas. Główne rozróżnienie między sorpcją (adsorpcją i absorpcją) a wymianą polega na tym, że w równaniu wynikającym z prawa działania mas przy sorpcji operujemy tylko stężeniami jednego składnika, pomijając efekt innych substancji rozpuszczonych. Inaczej mówiąc, przy sorpcji prosta, liniowa bądź nieliniowa zależność między stężeniem substancji w roztworze i fazie stałej określa nam **podział** sorbowanej substancji między roztworem a fazą stałą, wyrażony przez stałą podziału. Taka prosta **stała podziału** jest najczęściej stosowana do opisu sorpcji mikroskładników wód podziemnych oraz hydrofobowych substancji organicznych.

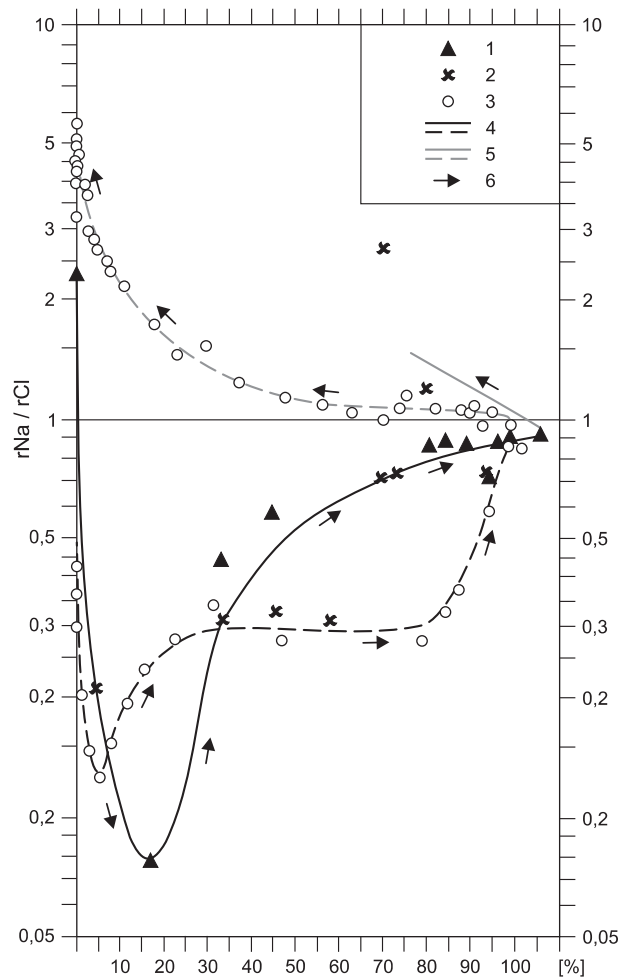
Równania opisujące wymianę jonową pozwalają na obliczenia parametrów sorpcyjnych dla wszystkich jonów konkurujących do zajęcia miejsc wymiennych w/czy na fazie stałej. Komplikuje to obliczenia dla wód naturalnych, które zawierają wiele jonów i par jonowych. W podstawowych przypadkach można posłużyć



Ryc. 1.6. Pojęcia związane ze zjawiskami sorpcji (C.A.J. Appelo, D. Postma, 1999)



Ryc. 1.7. Strefy dominacji adsorpcji oraz rozpuszczania i wytrącania substancji mineralnych jako funkcja stężenia substancji zanieczyszczającej (J. Deutsch, 1997)



Ryc. 1.8. Zmiana współczynników  $r_{Na}/r_{Cl}$  w procesie przemieszczania się wód słonych na przedpolu składowisk odpadów poflotacyjnych LGOM (wg A. Witzaka i A. Pietrasa, 1978)

1 – obserwacje w piezometrze P-11; 2 – obserwacje w piezometrze P-12; 3 – wyniki kolumnowych badań laboratoryjnych procesu wypierania słodkich wód podziemnych przez słone wody nadosadowe ( $r_{Na}/r_{Cl} < 1$ ) oraz procesu wypierania wód słonych przez wody słodkie ( $r_{Na}/r_{Cl} > 1$ ); 4 – uśredniony przebieg procesu wypierania wód słodkich przez wody słone; 5 – uśredniony przebieg procesu wypierania wód słonych przez wody słodkie; 6 – kierunek przebiegu procesów

się najprostszym modelem wymiany dotyczącym głównych jonów kompleksu sorpcyjnego ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ).

Przy analizie zjawiska sorpcji (lub wymiany) czasem trudno odróżnić te zjawiska od innych reakcji przejścia między roztworem i fazą stałą, np. rozpuszczanie i wytrącanie substancji stałych. Główną różnicą jest fakt, że sorpcja i wymiana są ograniczone do **pojemności sorpcyjnej lub jonowymiennej** skał. Zjawiska rozpuszczania i wytrącania substancji dominują w obszarze wysokich stężeń migrujących składników (ryc. 1.7). Oprócz opisywanych tu podstawowych zjawisk sorpcji i wymiany jonowej w skałach możemy mieć do czynienia z innymi typami sorpcji, opisywanymi np. przez gleboznawców, jak sorpcja mechaniczna, sorpcja biologiczna itp. (J. Gliński, 1995).

Główne składniki ośrodka skalnego decydujące o właściwościach sorpcyjnych to: minerały ilaste, tlenki i wodorotlenki metali oraz substancje organiczne.

Badania dotyczące sorpcji i wymiany jonowej stały się w ostatnim czasie jednym z bardzo ważnych zjawisk opisywanych w hydrogeologii i hydrogeochemii. **Jest to znaczący regulator migracji zanieczyszczeń wprowadzanych do gleb i wód podziemnych.** Sorpcja i wymiana jonowa stanowi istotny **bufor czasowy**, szczególnie w warunkach nieustalonych, na granicy przemieszczającej się chmury zanieczyszczeń. Dotyczy to np. zanieczyszczeń gleb i strefy aeracji pod wpływem imisji zanieczyszczeń z powietrza (metale ciężkie, kwaśne deszcze), migracji zanieczyszczeń ze składowisk do podłoża, intruzji słonych wód morskich na wybrzeżach itp.

Działanie procesów sorpcji i wymiany jonowej polega głównie na opóźnieniu migracji i/lub wygładzaniu zmian składu wody. Oprócz tego wymiana jonowa może modyfikować skład jonowy wód, co nazywane jest czasem „chromatografią jonową” ze względu na podobieństwo do procesów opisywanych przez analityków chemików w kolumnach chromatograficznych. Warto tu zwrócić uwagę na możliwość wykorzystania w hydrogeologii doświadczeń z zakresu chromatografii. Sami chemicy również propagują przeniesienie doświadczeń z zakresu chromatografii do hydrogeologii (D. Schweich, M. Sardin, 1981; D. Schweich i in., 1993).

Hydrogeolog dobrze znający zasady sorpcji i wymiany jonowej może łatwo odczytać kierunek przebiegu wielu zjawisk, np. wymiana jonowa generuje charakterystyczną histerezę zmian wskaźnika  $rNa/rCl$ , wskazującą, czy jest to faza wnikania zanieczyszczonych wód słonych, czy też wody słodkie wypierają wody słone z zanieczyszczonej warstwy wodonośnej (ryc. 1.8).

### 1.6.3. Rola kompleksu sorpcyjnego

Zjawiska sorpcji powodują, że na granicy fazy stałej z roztworem wodnym tworzy się „magazyn” zawierający znaczną masę zasorbowanych substancji, nazywany kompleksem sorpcyjnym. Jest to magazyn gromadzący często wielokrotnie większe ilości substancji od niesionych w roztworze wodnym. Między wodą podziemną a kompleksem sorpcyjnym istnieje stan dynamicznej równowagi. Każda zmiana składu wody generuje odpowiednie zmiany w składzie kompleksu sorpcyjnego.

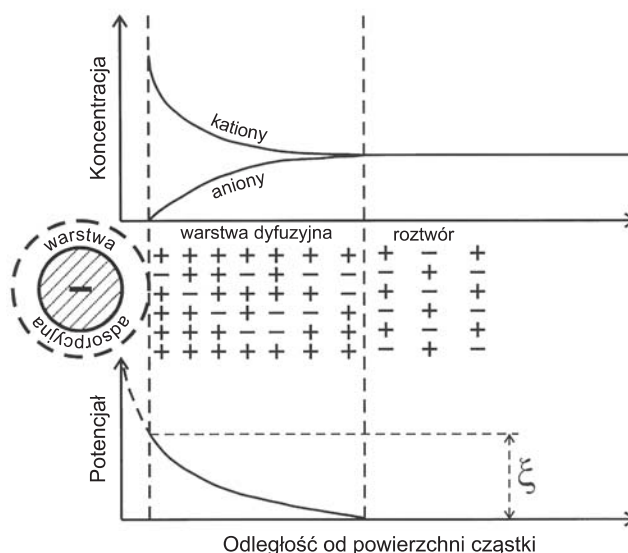
Aby zrozumieć przebieg tych zjawisk, trzeba poznać:

- siły utrzymujące substancje w kompleksie sorpcyjnym oraz
- zasady podziału substancji między roztwór i kompleks sorpcyjny.

Zjawiska sorpcji i wymiany jonowej wynikają z faktu występowania ładunku elektrycznego na powierzchni fazy stałej (ryc. 1.9; 1.10).





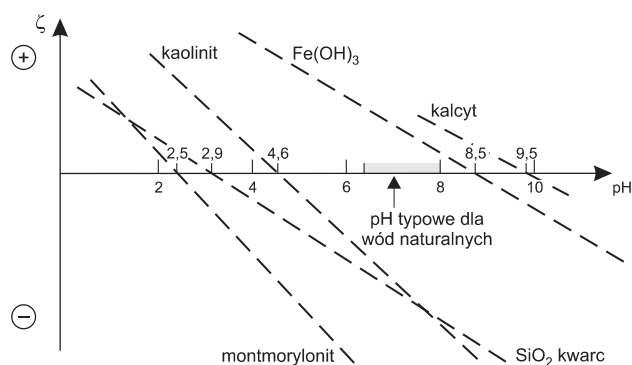


Ryc. 1.11. Model warstwy podwójnej na powierzchni fazy stałej

Kompleks sorpcyjny odpowiedzialny za sorpcję jonowymienną przedstawiany jest najczęściej, zgodnie z teorią wg Gouya-Chapmana, jako tzw. warstwa podwójna. Naładowana powierzchnia przyciąga chmurę rozproszonych jonów, wzbogaconą o jony o ładunku przeciwnym do ładunku powierzchni. Brak równowagi kationowo-anionowej zmniejsza się stopniowo w miarę oddalania się od powierzchni (ryc. 1.11).

Model warstwy podwójnej zakłada istnienie dwu warstw przy powierzchni fazy stałej o określonym ładunku:

- warstwy adsorpcyjnej wysyczonej jonami o ładunku przeciwnym do powierzchni fazy stałej,
- warstwy dyfuzyjnej w roztworze o przewodze jonów o ładunku przeciwnym do powierzchni fazy stałej z eksponentyjnym spadkiem potencjału w miarę oddalania się od powierzchni fazy stałej.



Ryc. 1.12. Zmienność ładunku powierzchni minerałów w zależności od pH

Warstwa adsorpcyjna jest nieruchoma, natomiast warstwa dyfuzyjna porusza się wraz z roztworem (J. Gliński, 1995).

Podsumowując, należy stwierdzić, że powierzchnia fazy stałej może mieć stały lub zmienny ładunek strukturalny. Stały ładunek strukturalny występuje głównie na minerałach ilastych i wynika z podstawień izomorficznych w sieci krystalicznej minerałów ilastych przez jony o zbliżonych rozmiarach, ale o różnej wartościowości. Ładunek zmienny przypisywany jest głównie wodorotlenkom i tlenkom Fe, Mn, Si, Ti, może także występować na krawędziach minerałów ilastych. Wielkość i znak ładunku zmiennego jest modyfikowany zależnie od pH roztworu. W typowym przedziale pH wód naturalnych większość minerałów odpowiedzialnych za sorpcję posiada ujemny ładunek powierzchni (ryc. 1.12). Natomiast wodorotlenki żelaza posiadające zerowy ładunek (PZC), około pH 8,5, mogą w przedziale pH wód naturalnych mieć ładunek dodatni i sorbować również aniony. Intensywność sorpcji w pobliżu PZC jest jednak stosunkowo niewielka. Wartości  $pH_{PZC}$  typowych minerałów podaje tabela 1.4.

**Tabela 1.4**

**Punkt zerowy ładunku ( $pH_{PZC}$ )  
wybranych minerałów glebowych  
(wg C.A.J. Appelo i D. Postmy, 1993)**

Minerał	$pH_{PZC}$
Kalcyt, $CaCO_3$	9,5
Korund, $\alpha-Al_2O_3$	9,1
Hematyt, $\alpha-Fe_2O_3$	8,5
$Fe(OH)_3$	8,5
Hydroksyapatyt, $Ca_5OH(PO_4)_3$	7,6
Goethyt, $\alpha-FeOOH$	7,3
Rutyl, $TiO_2$	5,8
$Al(OH)_3$	5,0
Kaolinit	4,6
Kwarc, $SiO_2$	2,9
Montmorylonit	<2,5
Birnessyt, $\delta-MnO_2$	2,2

W modelowaniu geochemicznym zalecanym w poradniku programem PHREEQC (D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, 1999) procesy sorpcyjne symulowane są w podziale na:

- wymianę jonową na powierzchniach o stałym ładunku,
- sorpcję na powierzchniach o ładunku zmiennym, symulowanym najczęściej jako HFO (*Hydrous Ferric Oxide*).

Zasady obliczeń na powierzchniach o stałym ładunku są następujące:

- uwzględnia się ograniczoną ilość specjacji ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Sr^{2+}$ , ...),
- faza stała charakteryzuje się stałą pojemnością wymiany kationów PWK (CEC, *cation exchange capacity*),
- PHREEQC uwzględnia „exchanged species”, czyli specjacje zasorbowane na pozycjach sorpcyjnych (zwykle tylko jedna specjacja reprezentuje jeden składnik, np.  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) i dopasowuje stężenia w kompleksie sorpcyjnym do ustalonego składu roztworu wodnego lub dopasowuje do siebie stężenia w obu środowiskach,
- stężenie w kompleksie sorpcyjnym (np. mole  $X^-$ ) mogą być obliczone na podstawie PWK (CEC), czyli pojemności wymiany kationów, zwykle wyrażanej w  $cmol_+/kg$  (czyli  $meq/100\text{ g}$ ) fazy stałej:

$$X^- = \frac{PWK}{(100/\rho_s)(n/1-n)} = \frac{PWK}{100(n/\rho_d)} \quad [1.29]$$

gdzie:

- $\rho_s$  – gęstość właściwa szkieletu gruntowego [ $kg/dm^3$ ],
- $n$  – porowatość,
- $\rho_d$  – gęstość objętościowa szkieletu gruntowego [ $kg/dm^3$ ].

Jeśli  $\rho_s = 2,65 \text{ kg/dm}^3$  i  $n = 0,3$  to  $X^- = \text{PWK}/16,2$ .

Szacunkowo wartość pojemności wymiany kationowej (PWK) utworów ośrodka skalnego można obliczyć wg wzoru Breeuwsma (C.A.J. Appelo, D. Postma, 1999):

$$\text{PWK} = 0,7f_i + 3,5C_{\text{org}} \quad [1.29a]$$

gdzie:

$f_i$  – procentowa zawartość cząstek o wymiarach poniżej  $2 \mu\text{m}$ ,

$C_{\text{org}}$  – procentowa zawartość węgla organicznego.

Wzór ten jest wzorem empirycznym, a wartość PWK uzyskaną na jego podstawie wyraża się w  $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$  (C.A.J. Appelo, D. Postma, 1999). Nie precyzując składu mineralnego cząstek poniżej  $2 \mu\text{m}$ , można w ten sposób jedynie oszacować pojemność wymiany kationowej w utworach zawierających frakcję ilową i węgiel organiczny. Uzyskane tą metodą szacunkowe wartości PWK całkowitej ilości kationów wymiennych w strefie glebowej są oceniane jako zbliżone z wynikami badań laboratoryjnych (J.J. Małecki, 1998).

Zasady obliczeń PWK na powierzchniach o zmiennym ładunku typu HFO są następujące (wg D.A. Dzombaka, F.M.M. Morela, 1990):

- ilość miejsc sorpcyjnych przyjmuje się jako stałą, natomiast ich indywidualny ładunek może być różny, co powoduje, że ogólny ładunek powierzchni może zmieniać się zależnie od składu roztworu;
- podobnie jak w roztworze, również w kompleksie sorpcyjnym występują specjacje;
- sorbowana może być mieszanina kationów, anionów i specjacji neutralnych.

W stosunku do głównych kationów występujących w wodzie powinno się stosować obliczenia dla sorpcji jonowymiennej opierającej się na PWK. W obliczeniach dotyczących mikroskładników zaleca się uwzględnianie kompleksów powierzchniowych na wodorotlenkach żelaza typu HFO.

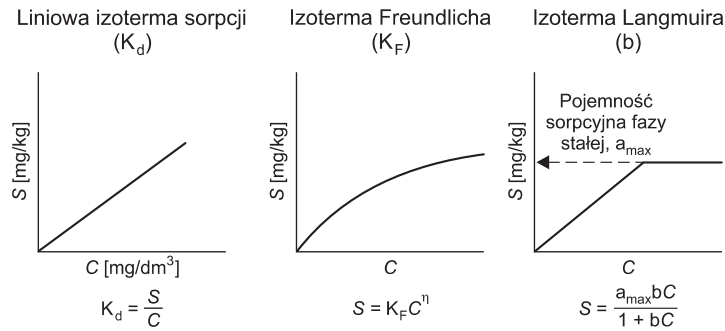
#### 1.6.4. Opóźnienie migracji w wyniku sorpcji

Podział składników między roztworem wodnym a fazą stałą (kompleksem sorpcyjnym) jest podstawowym sposobem opisu sorpcji w stosunku do indywidualnych substancji. Wykorzystuje się go do obliczeń opóźnień w migracji niezależnej zarówno wzorami analitycznymi, jak i typowymi pakietami programowymi, np. MT3D w pakiecie Visual MODFLOW.

Rozdział zanieczyszczenia pomiędzy roztwór i fazę stałą określa tzw. izoterma sorpcji, czyli równanie opisujące dla stanu równowagi związek między stężeniem substancji w wodzie a odpowiadającym mu stężeniem w fazie stałej. Do opisu zjawisk sorpcji stosuje się najczęściej trzy podstawowe izotermy sorpcji (ryc. 1.13):

- Henry'ego o charakterze liniowym,
- Freundlicha o charakterze logarytmicznym,
- Langmuira uwzględniającą maksymalną pojemność sorpcyjną.

**Liniowa izoterma sorpcji** jest typową zależnością dla stosunkowo niedużych stężeń sorbowanych składników w wodzie, przy czym:



Ryc. 1.13. Podstawowe izotermy sorpcji

$$S = K_d C \quad [1.30]$$

gdzie:

- $S$  – równowagowe stężenia sorbowanego składnika w fazie stałej [mg/kg],
- $K_d$  – stała podziału dla liniowej izotermy sorpcji [dm<sup>3</sup>/kg],
- $C$  – równowagowe stężenia sorbowanego składnika w roztworze [mg/dm<sup>3</sup>].

Na podstawie stałej podziału można określić współczynnik opóźnienia  $R$ , określający wielokrotność opóźnienia migracji składnika ulegającego sorpcji w stosunku do składników o charakterze konserwatywnym:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n_o} K_d \quad [1.31]$$

gdzie:

- $K_d$  – stała podziału dla liniowej izotermy sorpcji [dm<sup>3</sup>/kg],
- $n_o$  – porowatość odkryta [-]; (w przypadku, kiedy nie zachodzi dyfuzyjne przenikanie rozpuszczonego składnika do por nieaktywnych, używa się porowatości efektywnej  $n_e$ ),
- $\rho_d$  – gęstość objętościowa szkieletu gruntowego [kg/dm<sup>3</sup>].

Wielkość  $\frac{\rho_d}{n_o} K_d$  jest identyczna z bezwymiarową stałą podziału występującą we wzorze

[1.22a].

Izoterma liniowa zakłada:

- nieograniczoną ilość miejsc sorpcyjnych,
- liniową zależność adsorpcji od całkowitego stężenia składnika w roztworze,
- pominięcie specjacji, pH, współzawodnictwa jonów, stanu redox,
- odniesienie do masy sorbentu, a nie jego powierzchni rozwiniętej.

Poniżej przedstawiono przykład innej stałej podziału o charakterze liniowym (D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, 1999) na opóźnienie migracji w pojedynczej szczelinie:

$$K_f = \frac{S}{C} \quad R = 1 + 2 \frac{K_f}{d} \quad [1.32]$$

gdzie:

$d$  – współczynnik szczelinowości [-].

**Izotermę Freundlicha** opisuje równanie:

$$S = K_F C^\eta \quad [1.33]$$

gdzie:

$S$  – równowagowe stężenia sorbowanego składnika w fazie stałej [mg/kg],

$K_F$  – stała podziału dla izotermy Freundlicha [ $\text{dm}^3/\text{kg}$ ],

$\eta$  – współczynnik dopasowywany do empirycznych pomiarów sorpcji,

$C$  – równowagowe stężenia sorbowanego składnika w roztworze [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ].

Izoterma Freundlicha może zostać zlinearyzowana, jeśli dane empiryczne narysujemy w układzie logarytmicznym (ryc. 1.14).

Współczynnik opóźnienia  $R$  dla sorpcji opisanej izotermą Freundlicha jest zmienny i zależy od stężenia substancji sorbowanej w roztworze:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n_o} K_F C^{\eta-1} \quad [1.34]$$

gdzie:

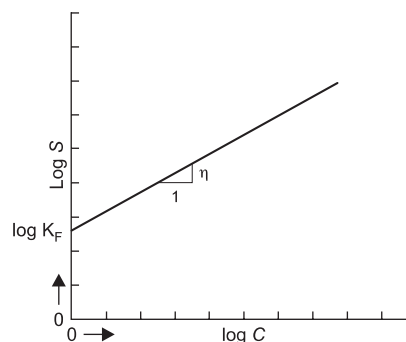
$K_F$  – stała podziału dla izotermy Freundlicha [ $\text{dm}^3/\text{kg}$ ],

$\eta$  – współczynnik dopasowywany do empirycznych pomiarów sorpcji,

$C$  – równowagowe stężenia sorbowanego składnika w roztworze [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

$n_o$  – porowatość odkryta [1]; (w przypadku, kiedy nie zachodzi dyfuzyjne przenikanie rozpuszczonego składnika do por nieaktywnych, używa się porowatości efektywnej  $n_e$ ),

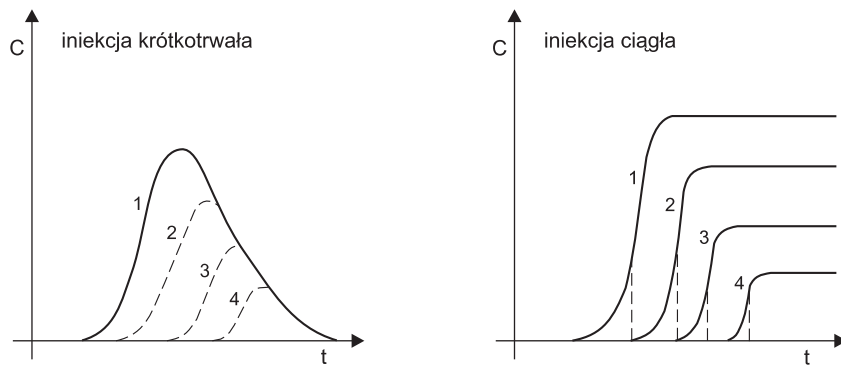
$\rho_d$  – gęstość objętościowa szkieletu gruntowego [ $\text{kg}/\text{dm}^3$ ].



**Ryc. 1.14. Linearyzacja izotermy Freundlicha w układzie bilogarytmicznym**

Krzywe przejścia zanieczyszczeń ulegających sorpcji zgodnie z izotermą Freundlicha są asymetryczne (ryc. 1.15), przy czym im większe stężenie badanej substancji (krzywe 4 do 1), tym opóźnienie ruchu mniejsze.

Izoterma wg Freundlicha daje dobre dopasowanie do danych empirycznych, uwzględnia log-normalny rozkład parametrów, ale podobnie jak izoterma liniowa pomija specjacje, pH, współzawodnictwo jonów i stan redox. Przy niskich stężeniach sorbowanego składnika zbliża się kształtem do izotermy liniowej.



Ryc. 1.15. Zmienność krzywych przejścia dla zanieczyszczeń ulegających sorpcji zgodnie z izotermą Freundlicha wraz ze wzrostem stężenia początkowego adsorbentu – krzywe od 4 do 1 (D. Schweich, M. Sardin, 1981)

Izotermę Langmuira opisuje równanie:

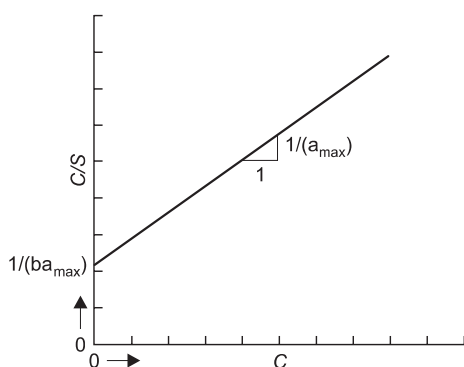
$$S = \frac{a_{\max} bC}{1 + bC} \quad [1.35]$$

gdzie:

- $S$  – równowagowe stężenia sorbowanego składnika w fazie stałej [mmol/kg],
- $b$  – stała podziału dla izoterm Langmuira [ $\text{dm}^3/\text{mmol}$ ],
- $a_{\max}$  – maksymalna pojemność sorpcyjna fazy stałej [mmol/kg],
- $C$  – równowagowe stężenia sorbowanego składnika w roztworze [ $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ].

Do wyznaczenia parametrów  $b$  i  $a_{\max}$  dogodnie jest użyć jej formy liniowej:

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{a_{\max}} C + \frac{1}{a_{\max} b} \quad [1.36]$$



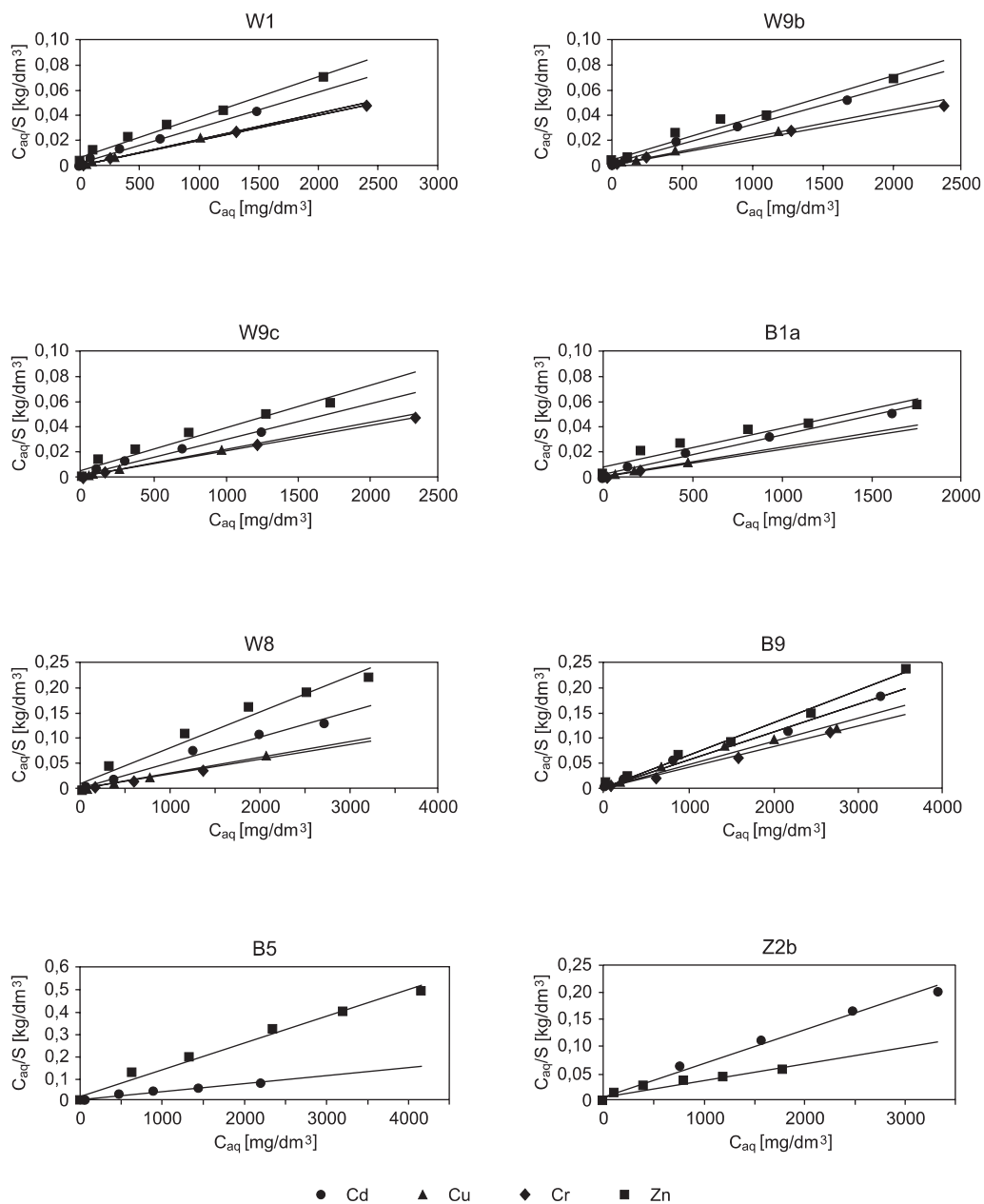
Ryc. 1.16. Zlinearyzowana izoterma sorpcji wg Langmuira

Izoterma Langmuira może zostać zlinearyzowana, jeśli dane empiryczne narysujemy w układzie  $C/S = f(C)$  (ryc. 1.16, 1.17).

Współczynnik opóźnienia  $R$  dla sorpcji opisaną izotermą Langmuira jest zmienny i zależy od stężenia substancji sorbowanej w roztworze:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n_o} \frac{a_{\max} b}{(1 + bC)^2} \quad [1.37]$$

Krzywe przejścia zanieczyszczenia podobnie jak dla izoterm Freundlicha mogą być asymetryczne (ryc. 1.15), przy czym im większe stężenie badanej substancji (krzywe 4 do 1), tym opóźnienie ruchu mniejsze.



**Ryc. 1.17. Przykład zlinearyzowanych izoterm sorpcji wg Langmuira dla jonów  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  na torfach i gytiach (wg J. Kyzioł, 2002)**

S – sorpcja przez fazę stałą [ $\text{cmol./kg}$  suchej masy torfu],  $C_{\text{aq}}$  – stężenie metalu w roztworze wodnym [ $\text{cmol./dm}^3$ ]; A – punkty doświadczalne, B – izoterm Langmuira. Rodzaje torfów: W1 – torf olejowy olchowy, W9b – torf olejowy zaroślony, W9c – torf szuwarowy trzcinowy, B1a – torf turzycowiskowy trzcinowo-turzycowy, W8 – torf mechowiskowo-mszysy, B9 – torf wysoki sfangowy, B5 – gytia wapienna, Z2b – gytia detrytusowa

Izoterma Langmuira umożliwia często lepsze dopasowanie niż liniowa izoterma sorpcji, gdyż uwzględnia ocenę maksymalnej sorpcji. Zakłada ustaloną ilość miejsc sorpcyjnych o jednakowym powinowactwie. Podobnie jak izoterma liniowa nie uwzględnia specjacji, pH, współzawodnicstwa jonów i stanu redox.

### 1.6.5. Sorpcja hydrofobowa substancji organicznych

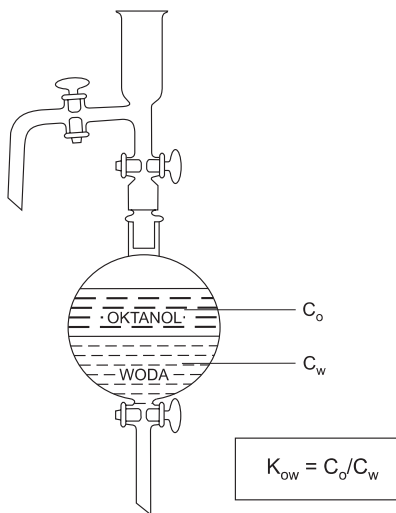
Wiele zanieczyszczeń organicznych może być sorbowanych na powierzchni fazy stałej. Substancje te występują jako elektrycznie neutralne o różnym stopniu polarności (C.W. Fetter, 1999). Rozpuszczone w wodzie mają tendencję do przyciągania i sorpcji na powierzchni o mniejszej polarności niż woda. W małym stopniu dotyczy to powierzchni substancji mineralnych, natomiast istotna dla sorpcji jest obecna w warstwie wodonośnej materia organiczna.

Stała podziału dla liniowej izotermy sorpcji będzie zatem zależna od zdolności sorpcyjnych materii organicznej i udziału materii organicznej w warstwie wodonośnej:

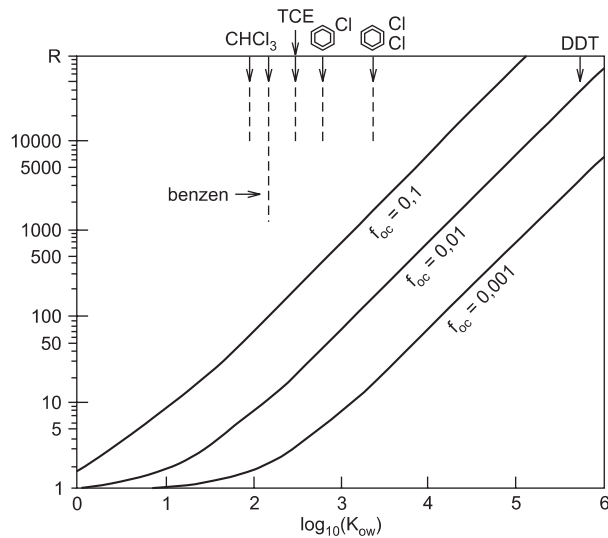
$$K_d = K_{OC} f_{OC} \quad [1.38]$$

gdzie:

- $K_d$  – stała podziału wg liniowej izotermy sorpcji dla warstwy wodonośnej [ $\text{dm}^3/\text{kg}$ ],
- $K_{OC}$  – stała podziału dla materii organicznej zawartej w warstwie wodonośnej [ $\text{dm}^3/\text{kg}$ ],
- $f_{OC}$  – zawartość węgla organicznego w warstwie wodonośnej [-].



Ryc. 1.18. Sposób oceny stałej podziału  $K_{ow}$



Ryc. 1.19. Przybliżona ocena wielokrotności opóźnienia ( $R$ ) migracji zanieczyszczeń organicznych w zależności od stałej podziału oktanol-woda ( $K_{ow}$ ) oraz zawartości węgla organicznego w gruncie ( $f_{oc}$ ) (wg P.V. Roberts, A.J. Valocchi, 1981, zmodyfikowane)

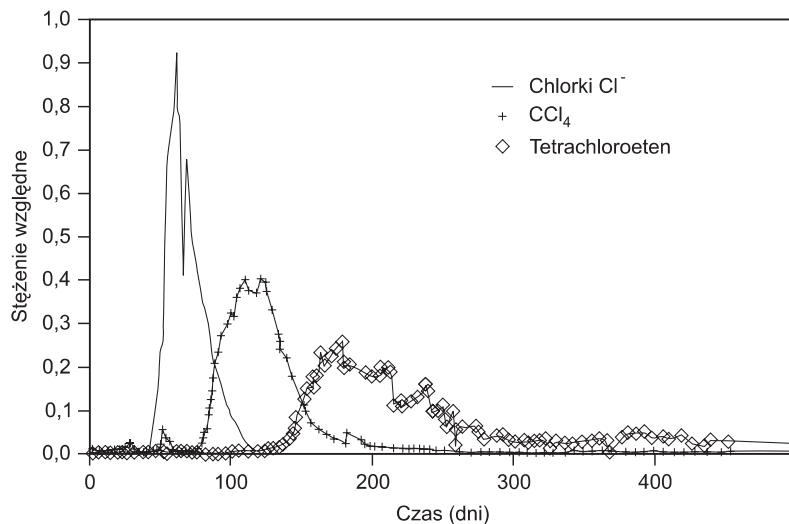
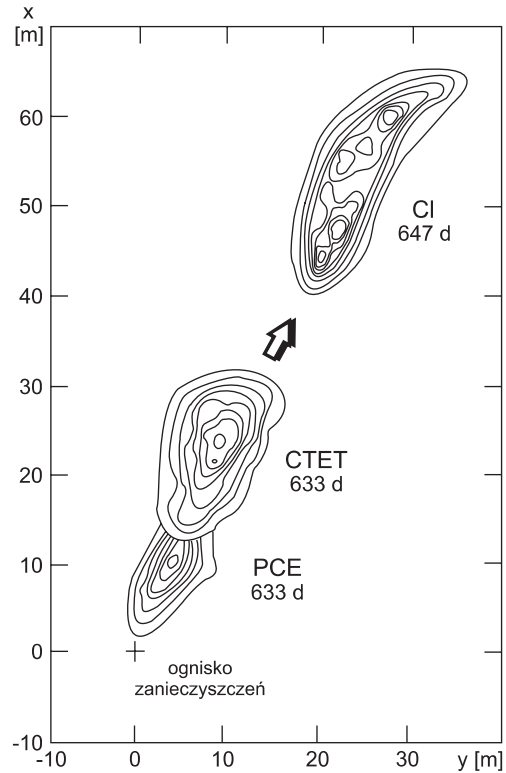
1 – wielkości  $R$ ,  $K_{ow}$ ,  $f_{oc}$  są bezwymiarowe; 2 – przykład: migracja chloroformu  $\text{CHCl}_3$  o  $K_{ow} = 93$  ( $\log K_{ow} = 1,97$ ) w gruncie o zawartości Corg = 1% wag ( $f_{oc} = 0,01$ ) będzie opóźniony około  $R = 7$  razy ( $\log R = 0,85$ )



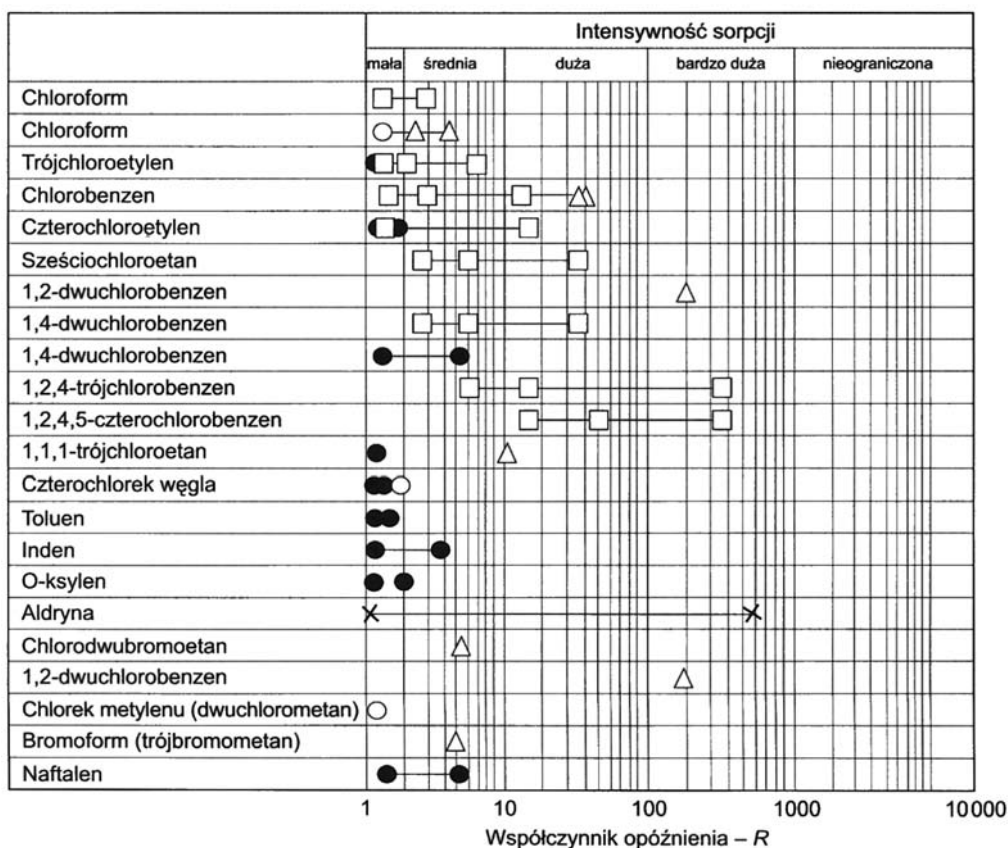
W wielu badaniach stwierdzono, że istnieje wyraźne powiązanie stałej podziału  $K_{OC}$  ze stałą podziału oktanol-woda  $K_{ow}$ . Stałą podziału  $K_{ow}$  uzyskuje się wytrząsając badaną substancję organiczną z mieszaniną n-oktanolu i wody (ryc. 1.18). Uzyskany stosunek stężeń danej substancji w oktanolu i wodzie stanowi  $K_{ow}$ . Logarytm  $K_{ow}$  dla większości zanieczyszczeń organicznych migrujących w wodach można znaleźć w specjalistycznych wydawnictwach (M.Th. Van Genuchten, P.J. Wieringa, 1974; J.H. Montgomery, L.M. Welkom, 1991).

Ryc. 1.20. Przykład opóźnienia migracji rozpuszczalników organicznych względem konserwatywnych jonów Cl<sup>-</sup> (P.A. Domenico, F.W. Schwarz, 1997)

CTET – czterochlorek węgla (CCl<sub>4</sub>), PCE – tetrachloroeten



Ryc. 1.21. Przykład krzywych przejścia dla chlorków, czterochloroku węgla i tetrachloroetenu (C.W. Fetter, 1999)



Źródła informacji zestawionych przez E. Osmęda-Ernst i S. Witczaka:

- × – wg R. C. Sidle i in., 1977; D. Beker, 1977; D. Eye, 1968  
 ○ – wg L. Lucker i in., 1987  
 □ – wg Schwarzenbach, Gier, 1985 (za Matthes, 1990)  
 △ – wg P. V. Roberts, A. J. Valocchi, 1981  
 ● – wg Larsen i in., 1989

**Ryc. 1.22. Intensywność sorpcji niektórych substancji organicznych na utworach piaszczysto-żwirowych (E. Osmęda-Ernst, S. Witczak, 1991)**

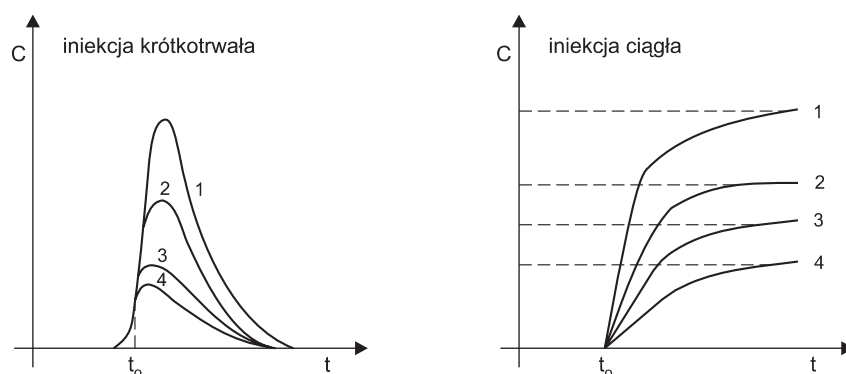
Istnieje wiele wzorów empirycznych wiążących  $K_{OC}$  z  $K_{ow}$  (tab. 2.4). Wykorzystywane są także nomogramy pozwalające od razu przejść na wielkość współczynnika opóźnienia  $R$ , przy założeniu liniowego charakteru izotermy sorpcji (ryc. 1.19).

Rzeczywiste obserwacje pokazujące wyraźne opóźnienia migracji substancji organicznych potwierdzają przedstawione założenia (ryc. 1.20, 1.21, 1.22).

### 1.6.6. Wpływ kinetyki sorpcji na migrację zanieczyszczeń

Powolny ruch wody podziemnej sprawia, że w większości przypadków w obliczeniach możemy pominąć wpływ kinetyki tego procesu. W przypadku powolnego procesu sorpcji można także przy interpretacji parametrów sorpcji stosować podział na dwie części składowe. Pierwsza dotyczy sorpcji zachodzącej praktycznie natychmiastowo, a druga wymaga uwzględnienia kinetyki sorpcji. Taki sposób interpretacji jest szczegółowo opisany przez J.C. Parkera i M.Th. Van Genuchtena (1984) dla popularnego programu CXTFIT, identyfikującego parametry migracji w doświadczeniach laboratoryjnych.

Wpływ kinetyki sorpcji na krzywe przejścia w doświadczeniach laboratoryjnych manifestuje się przez silną asymetrię krzywych przejścia (ryc. 1.23) również dla liniowej izotermy sorpcji. Opóźnienie przy różnych stężeniach migrującej substancji jest przy tym mniej więcej jednakowe. Jeśli otrzymamy takie krzywe doświadczalne wtedy niezbędne jest uwzględnienie kinetyki sorpcji.



Ryc. 1.23. Przykład asymetrycznych krzywych przejścia w przypadku powolnej szybkości sorpcji. Opóźnienie przy różnych stężeniach migrującej substancji (krzywe 1 do 4) jest przy tym mniej więcej jednakowe (D. Schweich, M. Sardin, 1981)

### 1.7. Rozpad i biodegradacja zanieczyszczeń

Podstawowe znaczenie w procesach samooczyszczania wód podziemnych przypisuje się filtracji, przemianom biochemicznym, sorpcji, wymianie jonowej oraz rozcieńczaniu w czystych wodach dopływających. Procesy te prowadzą bezpośrednio do zmniejszenia stężenia zanieczyszczeń w wodzie. Produkty rozkładu tych zanieczyszczeń często nie stanowią już zagrożenia dla wód podziemnych (Cz. Rosik-Dulewska, 2000).

Zanieczyszczenia organiczne migrujące w wodach podziemnych podlegają biotycznej i abiotycznej degradacji. Na typ i kinetykę zachodzących procesów zarówno biotycznych, jak i abiotycznych istotnie wpływają parametry środowiska, takie jak: pH, temperatura, Eh, obecność mikroorganizmów oraz obecność innych związków chemicznych (J.J. Małecki, 1998).

Biodegradacja jest procesem, który w znaczącym stopniu wpływa na stężenia substancji organicznych w środowisku naturalnym (M. Schirmer i in., 1999). Podstawowe procesy abiotyczne to podstawienie grup  $\text{OH}^-$ , reakcje z jonami  $\text{HS}^-$  w silnie redukującym środowisku, powodujące roz-

rywanie wiązań i tworzenie związków o niższych masach atomowych. Obniżenie stężenia migrujących związków zachodzące w wyniku przemian chemicznych to efekt szeregu reakcji: addycji, redukcji, hydrolizy, oksydacji czy też kompleksowania (J. Namieśnik i in., 2003).

Przemiany biotyczne, określane mianem biodegradacji, polegają na utlenianiu substancji organicznych do prostych związków, takich jak dwutlenek węgla i woda, przy katalitycznym udziale mikroorganizmów (K. Olańczuk-Neyman, 2001). Proces rozkładu substancji organicznych do prostych form nieorganicznych jest określany mianem mineralizacji, która na powierzchni komórek bakteryjnych przebiega w dwóch etapach (R.J. Charbeneau, 2000). W pierwszym etapie następuje biodegradacja związków organicznych do dwutlenku węgla i wody, w wyniku czego następuje przyrost biomasy oraz wydzielają się energia. W drugim etapie mineralizacji następuje utlenienie nieorganicznych produktów, głównie amoniaku do azotanów. Proces ten, związany z poborem tlenu rozpuszczonego w wodzie, przy znacznym dopływie zanieczyszczeń może prowadzić do powstania stref deficytu tlenowego w warstwie wodonośnej (K. Mikscha, 2000).

Już na początku ubiegłego stulecia wykazano, że mikroorganizmy żyjące w wodach podziemnych w sposób istotny kształtują warunki hydrogeochemiczne warstwy wodonośnej. Między innymi udokumentowano w wodach gruntowych towarzyszących pokładom bituminów zubożenie w rozpuszczone siarczany, które w wyniku procesów mikrobiologicznych ulegają redukcji. F.H. Chapelle (2000) na przykładzie warstwy wodonośnej Black Creek (Karolina Płd., USA), warstwy, która prezentuje prawie kompletną sekwencję zmian chemizmu wody podziemnej obserwowanej w regionalnym systemie krążenia, wykazał, że połowa rozpuszczonego węgla nieorganicznego zgodnie z reakcją  $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$  jest produkowana na drodze metabolizmu mikrobiologicznego. W strefie zasilania stężenie węgla nieorganicznego wynosiło około 1 mikromola w litrze, natomiast 150 km dalej, w strefie drenażu wzrosło do 12 mikromoli w litrze. Szacując czas prędkości filtracji wody w tej strefie na 150 tysięcy lat, F.H. Chapelle obliczył tempo produkcji rozpuszczonego węgla nieorganicznego na drodze przemian biotycznych na  $10^{-14}$  mikromola C na litr wody w ciągu roku. Należy jednak podkreślić, że w zależności od związku chemicznego oraz czynników środowiskowych procesy degradacyjne zachodzą z różną szybkością.

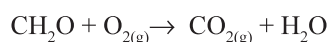
Znajomość parametrów trwałości substancji migrującej w strumieniu wód podziemnych oraz produktów jej rozkładu ma istotne znaczenie dla wiarygodności tworzonych modeli migracji zanieczyszczeń oraz związanych z tym wyników symulacji i prognoz. Również przy ustalaniu procedur poboru próbek środowiskowych, w tym próbek wód, konieczna jest dokładna znajomość przemian, jakim podlegają analizowane substancje, tak by próbka spełniała wymogi reprezentatywności aż do momentu wykonania oznaczenia. Poznanie parametrów rozkładu zanieczyszczeń pozwala również na lepsze odwzorowanie obserwowanego zjawiska, podniesienie efektywności technik remediacyjnych oraz wyeliminowanie lub osłabienie błędów analitycznych.

Procesy przekształcania substancji organicznych zachodzą w glebach, ośrodku skalnym, wodach powierzchniowych i podziemnych zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych (M. Alexander, 1985). Warunki tlenowe panują w roztworze, gdy zawartość rozpuszczonego tlenu przekracza  $1\text{--}2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  (J.P. Salanitro i in., 1997). W tym przypadku tlen jest akceptorem elektronów pochodzących od utlenianej substancji organicznej, natomiast przy braku tlenu możliwe są inne akceptory elektronów, np.:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{CO}_2$  (T.D. Brock, M.T. Madigan, 1991; R.D. Norris i in., 1994; F.B. Bedient i in., 1999; M. Fukui i in., 2000). Zdaniem K. Olańczuk-Neyman (2001), procesy anoksyczne (beztlenowe) zachodzą również przy niskim, lecz niekoniecznie zerowym, stężeniu tlenu, np. procesy redukcji azotanów. W wyniku beztlenowego rozkładu substancji organicznych oprócz dwutlenku węgla i wody powstają również inne składniki, np. gazowy azot, metale na niższych stopniach utlenienia ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), siarkowodór, a nawet metan.

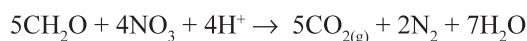
Procesy redukcji akceptorów elektronów (biologiczne i abiotyczne) przebiegają w sposób typowy w ściśle określonej kolejności, która wynika z zasad termodynamiki, tzn. od dostarczających najwyższej ilości energii do najniższej (K. Olańczuk-Neyman, 2001).

W zależności od dostępnych akceptorów elektronów procesy utleniania substancji organicznych (umownie zapisanych wzorem  $\text{CH}_2\text{O}$ ) przebiegają następująco (T.H. Christensen i in., 1994; A. Azadpour-Keeley i in., 1999):

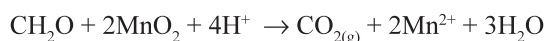
– przy udziale tlenu



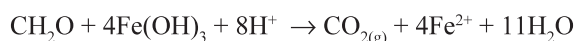
– w wyniku procesu denitryfikacji



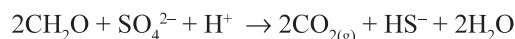
– w wyniku redukcji  $\text{Mn}^{4+}$



– w wyniku redukcji  $\text{Fe}^{3+}$



– w wyniku redukcji siarczanów



– w warunkach metanogennych



Spośród czynników wpływających na efekt rozkładu związków organicznych należy wyróżnić także strukturę chemiczną badanej substancji. E. Klimiuk i M. Łebkowska (2004) stwierdziły, że odporność na biodegradację biochemiczną wykazują przede wszystkim związki mające:

- IV-rzędowy (czwartorzędowy) atom węgla,
- grupy izopropylowe na końcach łańcucha wodorowęglowego,
- boczne rozgałęzienia łańcucha,
- dwa podwójne wiązania,
- podstawniki halogenowe, nitrowe, nitrozowe, aminowe, cyjanowe,
- podstawniki metylowe i hydroksylowe w pierścieniu aromatycznym,
- budowę cykliczną,
- więcej niż dwa pierścienie aromatyczne,
- heteroatomy wbudowane w pierścień aromatyczny,
- budowę polimeryczną,
- wiązania epoksydowe.

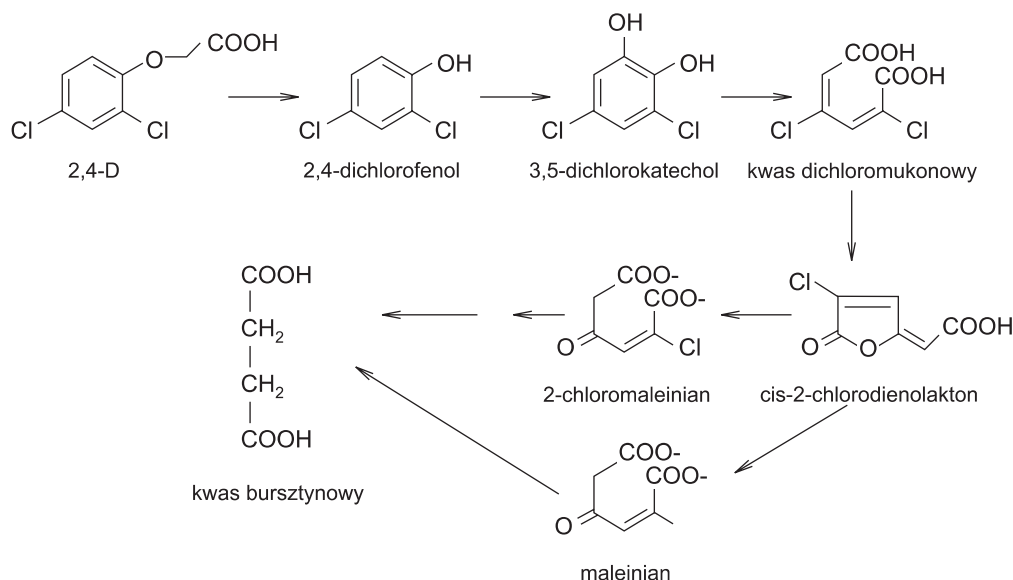
Naturalne substancje organiczne występujące w przyrodzie, z wyjątkiem substancji humusowych, są na ogół łatwo rozkładalne w środowisku wodnym, ulegając szybkiej biodegradacji. Natomiast substancje organiczne wytworzone przez człowieka (detergenty, pestycydy, szczególnie chloroorganiczne) w wielu przypadkach są trudno rozkładalne. Doprowadzone do środowiska wodnego przebywają w nim wiele lat.

W zbiornikach wodnych podstawowymi procesami powodującymi przemianę związków organicznych są asymilacja (produkcja) i dysymilacja (rozkład). Asymilacja w syntezie związków organicznych wymaga doprowadzenia energii do układu. Natomiast w procesie rozkładu następuje wydzielanie energii. W tych biochemicznych procesach biorą udział organizmy autotroficzne

(samożywne) oraz heterotroficzne (cudzożywne). Autotrofy w wodach podziemnych, korzystając z energii chemicznej uzyskanej z rozkładu związków nieorganicznych, biosyntezyują związki organiczne. Tego typu reakcje, zwane chemosyntezą, niezbędną energię uzyskują również przez rozkład (utlenienie) związków mineralnych, takich jak: amoniak, siarkowodór, azotyny, sole żelazawe i manganowe oraz metan. Głównymi przedstawicielami chemoautotrofów są bakterie siarkowe, żelaziste, manganowe i nitryfikacyjne.

Rozkład zanieczyszczeń organicznych odbywający się przy udziale mikroorganizmów i enzymów, zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych, powoduje nie tylko modyfikacje wybranych grup funkcyjnych, ale w przeważającej większości przypadków rozpad podstawowej struktury związku prowadzący do jego całkowitej degradacji, finalnie dwutlenku węgla, wody i soli nieorganicznych (R. Jeannot, 1994). Zanim jednak to nastąpi, w środowisku pojawiają się produkty pośrednie rozkładu związków organicznych. Produktami, których toksyczność jest czasami większa od związków wyjściowych. Przykładem takiej niekorzystnej biotransformacji jest przemiana DDT (dichlorodifenylotrichloroetanu), którego jednym z produktów degradacji jest DDE (dichlorodichlorofenyloten) charakteryzujący się dużą zdolnością do bioakumulacji oraz przewlekłą toksycznością i dużą trwałością w środowisku. Podobnie benzo(e)piren, który jest produktem mikrobiologicznego utleniania benzo(a)pirenu, wykazując ponadto silne działanie kancerogenne (B.J. Alloway, D.C. Ayres, 1999). Również 2,4 dichlorofenol, metabolit powstający w wyniku procesu biodegradacji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4D), jest aż czternastokrotnie bardziej toksyczny od związku macierzystego (J.R. Coats, 1993) (ryc. 1.24).

**Biodegradacja** związków organicznych jest procesem wieloetapowym, zachodzącym z udziałem wielu mikroorganizmów, które traktują związki niebędące produktami ich własnych przemian metabolicznych jako substraty energetyczne i budulcowe. W wodach podziemnych duże zróżnicowanie mikroorganizmów spotykamy w środowiskach związanych z osadami drob-



Ryc. 1.24. Schemat przebiegu procesu biodegradacji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego 2,4D (wg R. Muller, F. Lingens, 1986)

noziarnistymi, w których są one trwale związane, zasiedlając pory o małych średnicach. Natomiast w utworach gruboziarnistych występują organizmy wolno żyjące, o dużej mobilności. Są wśród nich tlenowce z rodzaju *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, beztlenowce *Aerobacter aerogenes*, *Desulfovibrio*, a także rodzaje przetrwalnikowe – tlenowy *Bacillus* i beztlenowy *Clostridium* (A. Kot-Wasik i in., 2003). Prawie wszystkie bakterie wytwarzają pozakomórkowo otoczki śluzowe zbudowane z polimerów cukrów, aminocukrów lub kwasów uronowych. Łańcuchy wielocukrowe otoczek śluzowych nadają komórkom bakteryjnym ujemny ładunek elektryczny. Dzięki temu bakteria przyciąga z roztworu kationy, co zmienia jej ładunek powierzchniowy i wywołuje biokoagulację. Zatrzymane na powierzchni komórki bakteryjnej zanieczyszczenia ulegają następnie hydrolizie enzymatycznej do substancji prostych. Są transportowane do wnętrza komórki, gdzie są włączane w szlaki metaboliczne. W wyniku szeregu przemian bakteria uzyskuje niezbędną do życia energię, powstają nowe komórki bakteryjne, co jest zarazem końcowym etapem procesu biodegradacji zanieczyszczenia (K. Mikscha, 2000).

Bakterie są najważniejszymi mikroorganizmami uczestniczącymi w obiegu materii organicznej w środowisku wód podziemnych. Wiążą one energię i węgiel, produkując między innymi takie składniki, jak dwutlenek węgla, metan czy kwasy organiczne. Degradując składniki organiczne i nieorganiczne zaburzają one równowagę systemu geochemicznego na granicy woda – skała, szczególnie tam, gdzie mikroorganizmy tworzą kolonię na powierzchni minerałów.

Badania prowadzone przez P.C. Bennetta i in. (2000) w zanieczyszczonej ropą naftową warstwie wodonośnej zbudowanej z utworów fluwioglacjalnych w okolicach Bemidji w stanie Minnesota USA wykazały, że oddychanie cudzożywnych organizmów w warunkach tlenowych powoduje nadmiar produkowanego CO<sub>2</sub>, w konsekwencji sprzyja to rozpuszczaniu węglanów. Jednak mikroorganizmów tlenowych nie stwierdzano na powierzchni dolomitu oraz jedynie sporadycznie występowały na powierzchni kalcytu. Preferowały skalenie, szczególnie te, które zawierały inkluzje apatytowe. Wykazano ponadto, że skalenie posiadające fosfor bardzo intensywnie podlegają procesom wietrzenia, ponieważ pierwiastek ten jest wykorzystywany jako niezbędny składnik do prawidłowego funkcjonowania mikroorganizmów. Stwierdzono również ścisły związek biogeochemiczny, za pomocą którego mikroorganizmy kontrolują diagenę minerałów, a ich wietrzenie nie jest jedynie kontrolowane przez kinetykę rozpuszczania, lecz również przez potencjał minerału do utrzymania mikroorganizmów, warunkowany zawartością składników odżywczych.

Z uwagi na złożony charakter procesów biochemicznych, szczególnie w przypadku rozkładu niektórych węglowodorów alicyklicznych i aromatycznych, niezbędne jest współdziałanie w biodegradacji dwóch, a nawet kilku różnych typów mikroorganizmów. Wyróżnia się dwa typy przemian biologicznych:

- biodegradacja – pełny rozkład biologiczny,
- biotransformacja – częściowy rozkład biologiczny.

W obydwu procesach biorą udział mikroorganizmy, których obecność w profilu geologicznym została stwierdzona nawet na głębokości 200–300 m (G. Malina, A. Szczepański, 1994).

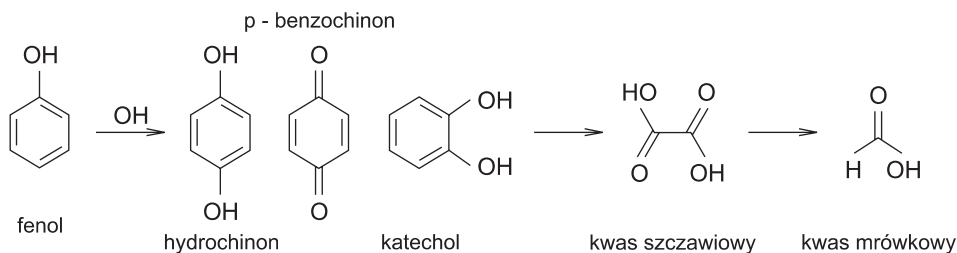
Mikroorganizmy tlenowe najczęściej doprowadzają w warunkach idealnych do pełnej mineralizacji niepolarnych zanieczyszczeń organicznych. Natomiast w warunkach niedoboru tlenu bądź nutrientów może nastąpić tylko częściowy ich rozkład. Biodegradacja zanieczyszczeń zachodząca w warunkach beztlenowych wymaga znacznie dłuższego czasu, a jej efektem jest na ogół biotransformacja.

**Biotransformacja** (częściowa biodegradacja) polega na przekształceniu substancji organicznych do form prostszych (np. o krótszym łańcuchu węglowym). W wyniku tego procesu nowo powstała substancja może charakteryzować się mniejszą lub większą toksycznością w porównaniu z substancją pierwotną (wyjściową), która ulega biodegradacji (A.S. Knox i in., 1999; R.J. Char-

beneau, 2000). Na przykład chlorek winylu (VC), powstały na skutek rozkładu trichloroetyleny (TCE), jest około stukrotnie bardziej toksyczny od pierwotnego związku (A.S. Knox i in., 1999). Natomiast CO<sub>2</sub>, który może również powstać na skutek biodegradacji trichloroetyleny, jest znacznie mniej od niego toksyczny.

W atmosferze, na powierzchni wód oraz w płytkich strefach profilu glebowego rozpad związków organicznych dodatkowo zachodzi w wyniku **procesów fotochemicznych**. W środowisku wodnym fotodegradacja związków organicznych następuje głównie w wyniku fotolizy pośredniej poprzez reakcje z rodnikami OH, ozonem czy NO<sub>3</sub>. Niektóre niejonowe związki organiczne, zwłaszcza pestycydy, ulegają fotodegradacji znacznie szybciej w obecności fotosyntezujących mikroorganizmów (S. Sinkkonen, J. Paasivirta, 2000). Znaczenie reakcji fotolizy pośredniej poprzez reakcję z rodnikami hydroksylowymi OH dobrze obrazuje mechanizm degradacji fenolu, którego szybkość rozpadu rośnie wraz ze spadkiem pH i wzrostem rozpuszczonego w wodzie tlenu (W.Chunde i in., 2001). Ponadto biodegradacja fenolu w wodach zawierających znaczne ilości biogenów i substancji organicznych przebiega bardzo intensywnie.

Według A.Ż. Gotvajna i J. Zagorc-Koncana (1999) w wodach bogatych w substancje odżywcze fenol ulega gwałtownej degradacji praktycznie bez opóźnienia czasowego, a końcowy poziom jego degradacji sięga 96% (ryc. 1.25).



Ryc. 1.25. Etapy procesu degradacji fenolu w roztworach wodnych (E. Naffrechoux i in., 2000)

Procesy biodegradacji modyfikują również związki z grupy tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (POP's – Persistent Organic Pollutants). Związki te, emitowane do środowiska głównie z ognisk antropogenicznych, charakteryzują się wysoką toksycznością, trwałością i zdolnością do bioakumulacji. Do tej grupy organicznych zanieczyszczeń zalicza się między innymi: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), chlorofenole, polichlorowane bifenylole (PCB), dioksyny (PCDD, PCDF) oraz niektóre pestycydy (A. Kot-Wasik, J. Namieśnik, 2001).

Dwie międzynarodowe konwencje: rotterdamska z września 1998 roku oraz sztokholmska z maja 2001 roku przyjęły procedury priorytetowego zgodnego informowania o niebezpiecznych, wysoce trwałych związkach chemicznych stanowiących globalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego i środowiska. Na konwencji sztokholmskiej utworzono listę 12 związków, jednych z najbardziej niepożądanych w świecie, z których aż dziewięć stanowią pestycydy – aldryna, chlordan, dieldryna, DDT, endryna, heptachlor, heksachlorobenzen (HCB), mirex, toksafen, substancje przemysłowe – polichlorowanebifenylole, oraz pochodne – dioksyny i furany.

Reasumując, należy podkreślić, że zakres i szybkość przemian biodegradacyjnych są uwarunkowane: składem i aktywnością flory bakteryjnej, właściwością i wiekiem zanieczyszczenia,



obecnością innych związków, temperaturą, odczynem pH, zawartością tlenu, dostępem składników odżywczych oraz właściwościami fizykochemicznymi medium (R.C. Prince, E.N. Drake, 1999).

Oceniając rolę procesów mikrobiologicznych w środowisku wód podziemnych, należy również uwzględnić ich wpływ na zmianę parametrów hydraulicznych warstwy wodonośnej. Utlenienie węgla organicznego przy pomocy mikroorganizmów prowadzi do powstania kwasów organicznych, a w dalszym etapie CO<sub>2</sub>. Powoduje to przesylenie wody względem kalcytu, a w konsekwencji wytrącanie się wtórnych węglanów. W wyniku tych reakcji w strefie drenażu na skutek wypełnienia porów kalcytem następuje spadek porowatości efektywnej warstwy wodonośnej. Działalność mikroorganizmów może powodować również odwrotne skutki. W wodach podziemnych z ograniczoną ilością akceptorów elektronowych komórki bakteryjne poprzez produkcję kwasów organicznych rozpuszczają niektóre minerały. Taki przejaw aktywności mikrobiologicznej powoduje wzrost wtórnej porowatości, co jest dokumentowane szczególnie w strefach degradacji substancjami ropopochodnymi warstw wodonośnych (D.R. Lovley, R.T. Anderson, 2000).

### 1.7.1. Biodegradacja węglowodorów (ropopochodne)

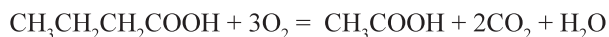
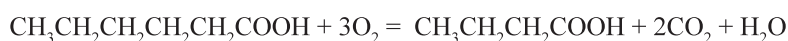
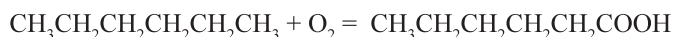
Biologiczna degradacja węglowodorów zachodzi zarówno w warunkach tlenowych, jak i bez-tlenowych, prowadząc do powstawania kwasów organicznych i nieorganicznych. W warunkach tlenowych, na przykładzie biodegradacji węglowodorów aromatycznych, w pierwszym etapie powstają kwasy karboksylowe, następnie na skutek przyłączenia grup wodorotlenowych z pierścieni aromatycznych i rozerwania podwójnych wiązań przez enzymy, produkowane przez mikroorganizmy (których obecność jest niezbędna przy tego typu reakcjach), powstają kwasy alifatyczne mineralizujące się do CO<sub>2</sub>. Natomiast w warunkach beztlenowych w wyniku dekarboksylacji powstają kwasy benzeoesowe, zredukowane do niearomatycznych kwasów ulegających rozpadowi i ostatecznej mineralizacji (P.C. Bennett i in., 2000).

Biologiczna degradacja węglowodorów w wodach podziemnych ma szczególne znaczenie w przypadku związków bardzo dobrze rozpuszczalnych w wodzie, o dużych wartościach współczynnika podziału oktanol-woda ( $K_{ow}$ ). Współczynnika, który wskazuje na zdolności sorpcyjne związku w fazie stałej budującej warstwę wodonośną (patrz rozdz. 1.6.5). Ponadto w strefie aeracji w wyniku kontaktu z fazą gazową dodatkowo ważną rolę odgrywają efekty odparowania zanieczyszczeń lotnych, np. fenoli (A. Kot-Wasik i in., 2001).

W przekształcaniu substancji ropopochodnych biorą udział populacje różnych gatunków bakterii właściwych i promieniowców, które są również zaliczane do bakterii, lecz rozpatrywane zwykle oddzielnie ze względu na swą odrębność morfologiczną (D.T. Gibson, V. Subramanian, 1984; F.H. Chapelle, 1993; K. Olańczuk-Neyman, 2001; E. Klimiuk, M. Łebkowska, 2004). Wśród bakterii żyjących w wodach podziemnych wyróżnia się rodzaje: *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Bacillus*, *Vibrio*, a wśród promieniowców: *Nocardia*, *Actinomyces*, *Streptomyces*. Zdolność do rozkładu i przekształceń złożonych bądź długołańcuchowych węglowodorów wykazują także grzyby nitkowate rodzajów: *Candida*, *Saccharomyces*, *Fusarium*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus* i *Geotrichum*. Wykazano również zdolność do rozkładu węglowodorów przez cyjanobakterie i glony z rodzajów: *Oscillatoria*, *Anabaena*, *Nostoc*, *Chlorella*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus* i *Phormidium* (E. Klimiuk, M. Łebkowska, 2004).

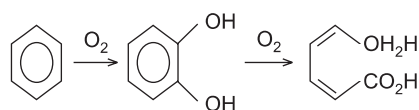
W skład substancji ropopochodnych wchodzi duża grupa różnorodnych węglowodorów alifatycznych, alicyklicznych i aromatycznych. Substancje te różnią się podatnością na biodegradację, która zmienia się w zależności od typu i wielkości cząsteczek (R.M. Atlas, R. Bartha, 1981; K. Olańczuk-Neyman, 2001). Lżejsze, rozpuszczalne węglowodory są szybciej rozkładane niż cięższe, mniej rozpuszczalne. Nasycone węglowodory są łatwiej rozkładane niż nienasycone, a ich podatność na biodegradację obniża obecność łańcuchów bocznych w cząsteczce. Biodegradacja alkanów i cykloalkanów wymaga obecności tlenu cząsteczkowego do reakcji hydroksylacji, tzn. pierwszego etapu metabolizmu inicjowanego przez enzymy. Dalsze utlenianie może być już połączone z innymi reakcjami, np. redukcją azotanów. Biodegradacja węglowodorów aromatycznych wymaga natomiast obecności enzymów, oksygenaz oraz tlenu do przebudowy łańcuchów bocznych (G. Malina, A. Szczepański, 1994).

Alkany (węglowodory łańcuchowe alifatyczne nasycone) najszybciej ulegają degradacji w warunkach tlenowych pod wpływem mikroorganizmów, bakterii: *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium* oraz promieniowców *Nocardia* (S.E. Manahan, 1984). Pierwszym krokiem w procesie biodegradacji jest przekształcenie (w wyniku procesu hydroksylacji) końcowej grupy  $\text{CH}_3$  w grupę karboksylową ( $\text{COOH}$ ) (C.W. Fetter, 1993). Mikroorganizmy następnie przekształcają drugi fragment węgla nowo powstającego kwasu karboksylowego, tworząc tym samym dwutlenek węgla. Utlenianie n-heksanu (węglowodoru alifatycznego) przebiega w następujących krokach (*op.cit.*):



Następnie kwas octowy stosunkowo łatwo ulega degradacji do dwutlenku węgla i wody. Alkany należą do związków łatwiej rozkładanych niż węglowodory aromatyczne, szczególnie wielopierścieniowe. Najszybciej biodegradacji ulegają n-alkany o średniej długości łańcucha węglowego (od C-10 do C-24), najbardziej odporne na biodegradację są alkany o bardzo długich łańcuchach węglowych (K. Olańczuk-Neyman, 2001).

Areny (węglowodory aromatyczne) podlegają biodegradacji zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. W warunkach tlenowych proces ten przebiega etapowo, według poniżej podanego schematu (C.W. Fetter, 1993):



W warunkach beztlenowych biodegradacja arenów zachodzi w obecności azotanów (denitryfikacja) z katalitycznym udziałem *Pseudomonas* i *Moraxella* (W.C. Evans, 1977; D.W. Major i in., 1988; F.H. Chapelle, 1993). W tym procesie oprócz przekształcenia substancji organicznych dochodzi również do redukcji azotanów do azotu.

Ocena składu produktów ropopochodnych, form ich występowania oraz związanego z tym znacznego zróżnicowania właściwości fizykochemicznych wskazuje, że potencjalnie najniebezpieczniejszymi dla wód podziemnych są jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne, tak zwane BTX-y (benzen, toluen i ksylen). Jednym z najlepiej rozpuszczalnych w wodzie węglowodorów jest benzen, ze względu na swą mobilność w środowisku jest szczególnie toksyczny dla

wielu mikroorganizmów. Jego rozpuszczalność w wodzie ( $1,78 \text{ g/dm}^3$ ) jest kilkaset razy większa od rozpuszczalności alkanów, cykloalkanów czy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Biodegradacja węglowodorów zależy również od rodzaju środowiska wodnego. A. Kot-Wasik i in. (2004) stwierdzili, że biodegradacja benzo(a)pirenu w wodach morskich wyniosła 266,6 dni, w wodach rzecznych 47,1 dni, zaś w wodach ze stawów 27,5 dnia.

Istnieje ponad 30 klas i ponad 100 gatunków bakterii i grzybów wykorzystujących substancje ropopochodne jako jedyne źródło węgla i energii w procesach metabolizmu. Badania modelowe wykonane przez A.L. Baehra i M.Y. Corapcioglu (1987) wykazały, iż po 70 latach z całkowitej, początkowej zawartości węglowodorów w glebie jedynie 31% ulegnie biodegradacji, a po 20 latach do poziomu wód gruntowych dotrze 90% benzenu i 40% toluenu, składników najbardziej toksycznych z produktów ropopochodnych.

### 1.7.2. Biodegradacja związków organicznych o złożonej strukturze (pestycydy)

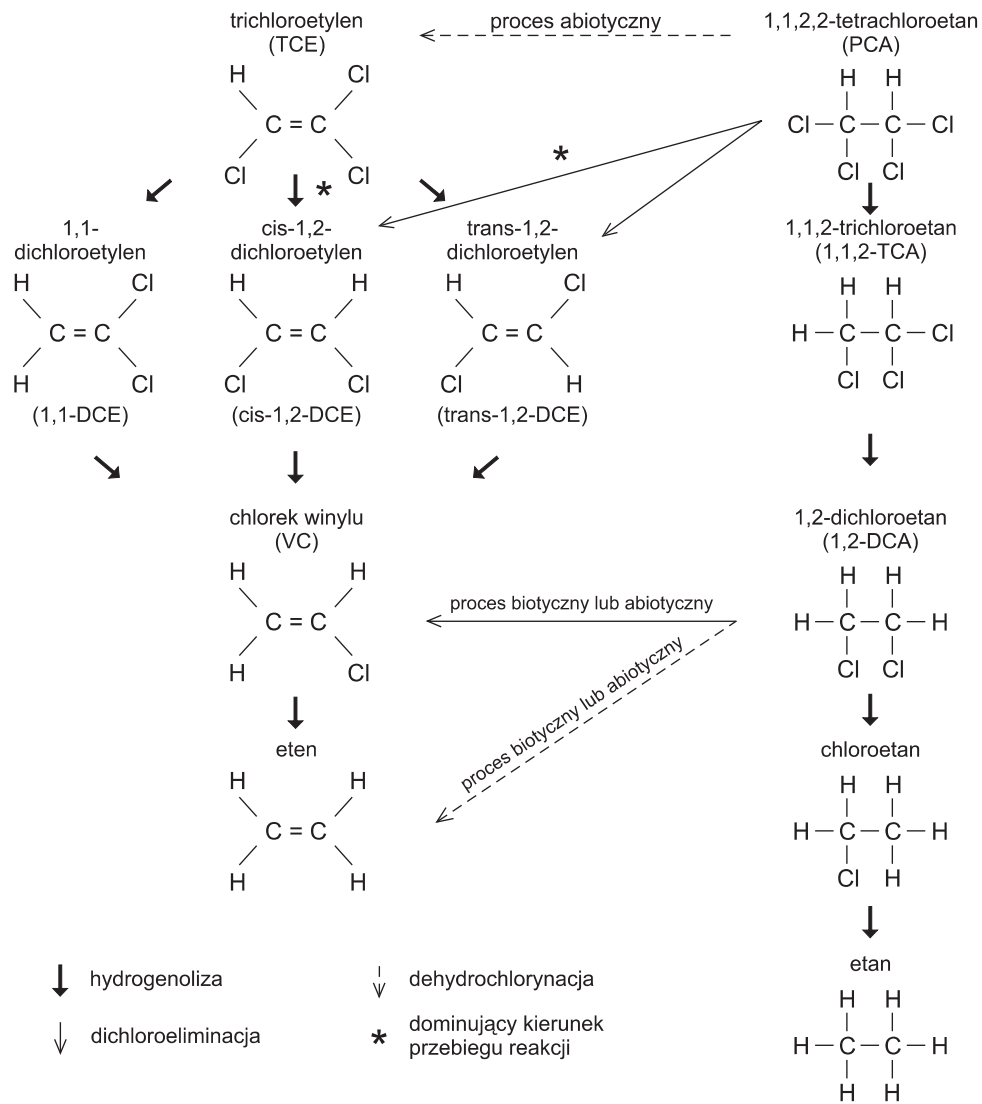
Oprócz substancji ropopochodnych w gruntach i wodach podziemnych mogą występować różnorodne zanieczyszczenia organiczne, jak rozpuszczalniki, pestycydy, glikole, substancje powierzchniowo czynne (SPC), polichlorowane bifenyle (PCB), dioksyny (E. Klimiuk, M. Łebkowska, 2004).

W przypadku związków organicznych o złożonej strukturze proces biodegradacji jest znacznie bardziej skomplikowany i przebiega wieloetapowo. Przykładowo podano beztlenowy rozkład trichloroetyleny (TCE) i tetrachloroetanu (PCA) (ryc. 1.26), które są najczęściej stwierdzanymi składnikami w zanieczyszczonych wodach podziemnych Niemiec i Stanów Zjednoczonych. Trichloroetylen w wyniku procesu hydrogenolizy ulega rozkładowi, przy czym spośród trzech izomerów dichloroetyleny najczęściej dochodzi do powstawania cis-1,2-dichloroetyleny. Następnym krokiem jest rozpad (hydrogenoliza) prowadzący do powstania chlorku winylu (VC), a dalej do etenu (T.M. Vogel i in., 1987; C. Chen i in., 1996; P.L. McCarty, 1996; E.K. Nyer, M.E. Duffin, 1997; A. Azadpour-Keeley i in., 1999). Według A.S. Knox i in. (1999) chlorek winylu w warunkach tlenowych ulega rozkładowi do dwutlenku węgla, zaś w warunkach beztlenowych do metanu. Jego szybsze tempo rozkładu stwierdzono w warunkach tlenowych (S. Hartsmans i in., 1985; M.M. Fogel i in., 1986; J.L. Sims i in., 1991).

W obszarach intensywnie wykorzystywanych rolniczo wody gruntowe są narażone szczególnie na zanieczyszczenia środkami ochrony roślin. Obecnie stosowane pestycydy to syntetyczne substancje organiczne z grupy chlorowanych węglowodorów, związków fosforoorganicznych, karbaminianów oraz pochodnych kwasu fenoksyoctowego. Są to związki na ogół słabo rozpuszczalne, występujące w wodach w małych stężeniach (tab. 1.5).

Rozpatrując wpływ chemizacji rolnictwa na równowagę biologiczną gleb, należy pamiętać, że gleba jest swoistym układem bioorganomineralnym. Każdy nowy dopływ substancji chemicznej, szczególnie pestycydów zbyt długo zalegających w glebach, zakłóca jej optymalny stan równowagi biologicznej (M. Fic, J. Małecki, S. Stobiecki, 2001). Charakterystyki pestycydów opierają się więc przede wszystkim na ich trwałości w środowisku, selektywnej toksyczności, a także na możliwościach biokumulacji i mobilności. Jednak podstawowym czynnikiem przy ocenie zakresu stosowalności jest ich trwałość w środowisku (tab. 1.6).

Rozkład pestycydów zachodzi głównie na drodze biochemicznej, fotochemicznej i chemicznej (utlenianie, redukcja, hydroliza, wzajemne oddziaływanie z wolnymi rodnikami i podstawienia nukleofilowe z włączeniem wody).



Ryc. 1.26. Beztlenowy rozkład trichloroetyleny i tetrachloroetanu (T.M. Vogel i in., 1987; C. Chen i in., 1996; P.L. McCarty, 1996; E.K. Nyer, M.E. Duffin, 1997; A. Azadpour-Keeley i in., 1999)

Trudno rozkładalne pestycydy chloroorganiczne (DDT, dieldryna, aldryna, lindan, chlordan, toksafen) są słabo rozpuszczalne w wodzie, natomiast dobrze rozpuszczają się w tłuszczach. Mogą one występować w tkankach organizmów wodnych w stężeniach tysiące razy większych niż w wodzie. Ich zdolność do biokumulacji stwarza realne zagrożenie dla organizmów żywych. Fakt ten sprawił, że już w połowie lat 70. ubiegłego wieku zakazano ich stosowania w wielu państwach europejskich i w Stanach Zjednoczonych. Te najbardziej trwałe w środowisku pestycydy, o całkowitym czasie rozkładu przekraczającym często 30 lat, stanowią do dziś realne za-

T a b e l a 1.5

## Rozpuszczalność pestycydów w wodzie (M. Khan, 1977)

Związek		Rozpuszczalność [mg/dm <sup>3</sup> ]	
Insektycydy	Chloro- organiczne	DDT	0,0012
		Aldryna	0,01
		Heptachlor	0,056
		Metoksychlor	0,01
		Dieldryna	0,18
		Endryna	0,23
		Toksafen	0,40
		Lindan	7,0
	Fosforo- organiczne	Paration	24
		Disulfoton	25
		Diazynon	40
		Chlorfenwinfos	145
		Malation	145
		Demeton metylowy	330
		Tionazin	1140
	Karbaminiany	Dimetoat	2500
		Karbaryl	40
Karbofuran		700	
Herbicydy	Aldikarb	6000	
	Symazyna	5,0	
	Propazyna	8,0	
	Diuron	42	
	2,4,5-T	280	
	Monuron	280	
	2,4-D	890	

grożenie (ryc. 1.27). Ich duże nagromadzenia są stwierdzane wspólnie w osadach dennych wód powierzchniowych, szczególnie w obszarach intensywnie wykorzystywanych rolniczo.

W USA i Kanadzie z badań przeprowadzonych w latach 1971–1991, dotyczących występowania i transformacji pestycydów w środowisku wód podziemnych, została utworzona baza danych o nazwie „Pestycydy w wodzie podziemnej”. W ramach tego programu stwierdzono, że rozkład substancji organicznych w wodach powierzchniowych jest dużo szybszy niż w wodach podziemnych. Obecność pestycydów, ograniczając rozwój bakterii biorących udział w procesach oczyszczania wód, negatywnie oddziałuje na biodegradację tych związków.

Tabela 1.6

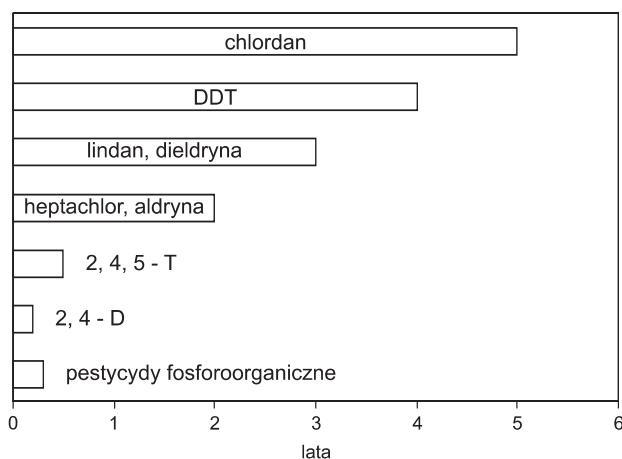
## Trwałość wybranych pestycydów w glebach (P.S.C. Rao i in., 1983)

Trwałość	Czas połowicznego rozpadu	Pestycydy
Nietrwałe	poniżej 30 dni	aldikarb, kaptan, dalapon, dikamba, malation, paration metylowy, oksamyl, 2,4-D (kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy), 2,4,5-T (kwas 2-2,4,5-trichlorofenoksypropionowy)
Średnio trwałe	30–100 dni	aldryna, atrazyna, carbaryl, carbofuran, diazynon, endryna, fonofos, glifosat, heptachlor, linuron, paration, forat, symazyna, terbacyl, TCA (kwas trichlorooctowy)
Trwałe	powyżej 100 dni	bromacil, chlordan, lindan, paraquat, pikloram, trifluralina

Tabela 1.7

## Względna trwałość pestycydów w wodach naturalnych (F.L. McEwen, 1979)

Szybko rozkładalne	Mało trwałe	Średnio trwałe	Trwałe
Okres półtrwania poniżej 2 tyg.	Okres półtrwania 2–6 tyg.	Okres półtrwania 6 tyg. – 6 mies.	Okres półtrwania powyżej 6 mies.
Kaptan	Chloramben	Karbofuran	DDT
Karbaryl	Chlorprafam	Karboksyn	Gamma HCH
Chlorpyrifos	Dalapon	Chlordan	Aldryna
Dichlorfos	Diazynon	Chlorfenwinfos	Dieldryna
Dikrotofos	Disulfoton	Chloroksuron	Heptachlor
Endotol	Fenuron	Dimetoat	Izodrin
Endosulfan	MCPA	Difenomid	Monokrofos
Fenitroton	Metoksychlor	Diuron	Benomyl
Malation	Monuron	Etion	
Metiokarb	Fonat	Fensulfotion	
Metyloparation	Profam	Linuron	
Paration		Prometon	
Fosfamidon		Propazyna	
Propoksur		Symazyna	
2,4-D		Toksafen	



Ryc. 1.27. Okres półtrwania niektórych pestycydów w środowisku (R.A. Bailey, 1978)

Zgodnie z badaniami B.L. Hoyle'a i E.L. Arthura (2000), biotransformacja niepolarnych i nie-lotnych pestycydów zachodzi dwuetapowo, w pierwszej fazie układ enzymatyczny organizmu wprowadza polarną grupę funkcyjną do cząsteczki związku, następnie w wyniku jej dołączenia powstaje nowy związek o znacznie lepszej rozpuszczalności, co w konsekwencji pozwala na jego łatwiejszą eliminację.

Biodegradacja pestycydów jest związana w dużym stopniu z ich rozpuszczalnością w wodzie. Związki łatwiej rozpuszczalne są intensywniej wymywane z gleb, a rozpuszczone w wodzie szybko hydrolizują i na ogół łatwiej rozkładają się (tab. 1.7; J.R. Dojlido, 1995).

Również zanieczyszczenia bytowo-gospodarcze, charakteryzujące się dużą zawartością wysokobiałkowej substancji organicznej, ulegają biodegradacji. Produktami ich rozkładu są głównie kwasy tłuszczowe, aldehydy i alkohole.

Ilość bakterii w zanieczyszczonych poziomach wodonośnych jest stosunkowo wysoka. Stosując metodę bezpośrednich zliczeń w wodach zanieczyszczonych odciekami ze składowisk, H.J. Albrechtsen i in. (1995) szacowali liczbę komórek bakterii od 100 do ponad 8000 w litrze. Dla degradacji antropogenicznych związków organicznych bardzo istotne są również bakterie związane z fazą stałą. Bakterie te, aktywne metabolicznie, występują głównie na powierzchni drobnych frakcji (pyłowej i ilowej). Na przykład, w piaskach fluwioglacjalnych strefy oddziaływania składowiska Vejen w Danii liczba komórek bakteryjnych wynosiła od 17 tysięcy do 1470 tysięcy w kilogramie suchej masy osadu (J. Albrechtsen i in., 1995; P.H. Nielsen i in., 1995). Tak znaczne ilości bakterii związane z powierzchnią osadu nie tworzą jednak dostatecznie dużych nagromadzeń, które umożliwiają tworzenie się kompletnej i ciągłej błony na powierzchni cząstek stałych. Zatem nie ma zastosowania w odniesieniu do warstwy wodonośnej koncepcja błony biologicznej (P. Baveye i in., 1992).

### 1.7.3. Czynniki decydujące o intensywności biodegradacji

#### Warunki redox, dostępność tlenu

Na zróżnicowanie tempa degradacji substancji organicznych duży wpływ mają warunki redox panujące w środowisku. Badania prowadzone przez H.X. Corseuil i in. (1998) oraz M. Pirnie (1998), dotyczące biodegradacji etanolu w środowiskach gruntowo-wodnych różniących się potencjałem utleniająco-redukcyjnym, w pełni potwierdzają istotne znaczenie potencjału redox (tab. 1.8).

T a b e l a 1.8

**Biodegradacja 80–100 g etanolu w warstwie wodonośnej o zróżnicowanym potencjale utleniająco-redukcyjnym (H.X. Corseuil i in., 1998; M. Pirnie, 1998)**

Warunki utleniająco-redukcyjne	Biodegradacja [dni]
Tlenowe	5
Denitryfikacja	3
Redukcja żelaza	12,5
Redukcja siarczanów	25
Metanogeneza	12

Biodegradacja etanolu w warstwie wodonośnej zachodzi stosunkowo szybko, zarówno w warunkach utleniających, jak i redukcyjnych. Ponadto badania wykazały, że etanol negatywnie wpływa (spowalnia) na biodegradację innych składników, na przykład benzenu, toluenu i ksylenu (BTX) (H.X. Corseuil i in., 1998; M. Pirnie, 1998; S.R. Armstrong, 1999). Nawet w warunkach tlenowych, przy dostępie bakterii *Pseudomonas putida*, biodegradacja toluenu rozpoczynała się dopiero po całkowitej degradacji etanolu (M.J. Hunt i in., 1997).

Możliwe jest również powstawanie lokalnych stref o odmiennych potencjałach utleniająco-redukcyjnych nawet w obrębie tej samej warstwy wodonośnej, tzw. mikrośrodowiska, których lokalizacja jest związana z dostępnością i rozmieszczeniem związków węgla organicznego, a także z reaktywnością akceptorów elektronów. K. Olańczuk-Neyman (2001) stwierdzała w rejonach występowania zanieczyszczeń organicznych w warstwie wodonośnej strefy natlenione oraz lokalnie tworzące się warunki redukcyjne.

Reasumując, należy stwierdzić, że procesy biodegradacji zachodzą szybciej w warunkach tlenowych niż beztlenowych (R.M. Atlas, R. Bartha, 1992), a wzrost tempa biodegradacji wiąże się z większym zużyciem tlenu (CAPP Research Report, 2001).

#### Temperatura i wilgotność

Procesowi biodegradacji sprzyjają również wyższe temperatury oraz wzrost wilgotności w strefie niepełnego nasycenia. A.W. Taylor i W.F. Spencer (1990) wyższe zużycie tlenu oraz szybsze tempo biodegradacji stwierdzali w sezonie letnim na skutek wzrostu temperatury. Badając biodegradację pestycydów w strefie aeracji zauważyli ponadto wzrost intensywności procesów rozpadu w okresach podwyższonych stanów zwierciadła wód gruntowych, co było bezpośrednim wynikiem wzrostu stopnia uwilgotnienia gleb i skał. Korzystny wpływ wyższych temperatur na proces biodegradacji potwierdziły również badania A. Jacobsona i T.M. Williamsa (2000). Czas połowicznego rozpadu DCOI (4,5-dichloro-2-(n-octyl)-4-isothiazolin-3-one) w temperaturze 25°C wyniósł 20 godzin, natomiast w temperaturze 6°C proces ten wydłużył się do 26 godzin. J.W. Davis i S. Madsen (1996), badając wpływ wilgotności na czas połowicznego rozpadu toluenu w ilach piaszczystych, stwierdzili, że wzrost wilgotności gleby jest czynnikiem



T a b e l a 1.9

**Czas połowicznego rozpadu 5 µg/dm<sup>3</sup> i 200 µg/dm<sup>3</sup> toluenu w ilach piaszczystych (J.W. Davis i S. Madsen, 1996)**

Wilgotność gleby	Koncentracja toluenu	
	5 µg/dm <sup>3</sup>	200 µg/dm <sup>3</sup>
14%	75 godz..	285 godz..
100%	57 godz..	220 godz..

sprzyjającym biodegradacji (tab. 1.9). Bez względu na koncentrację toluenu proces jego rozpadu zachodził szybciej przy pełnym nasyceniu badanej próbki.

Najkorzystniejsze warunki do biodegradacji z udziałem mikroorganizmów występują w strefie wahań zwierciadła wody, ponieważ ruch wody nie tylko dostarcza substancje odżywcze, ale umożliwia również migrację bakterii (L. Alföldi, 1988; K. Olańczuk-Neyman, 2001).

#### Równowaga kwasowo-zasadowa

Kolejnym parametrem istotnie wpływającym na proces biodegradacji jest odczyn środowiska. Eksperymenty wykonywane przez A. Jacobsona i T.M. Williama (2000), badających procesy biodegradacji substancji organicznych na przykładzie rozkładu DCOI (4,5-dichloro-2-(n-oktyl)-4-isothiazolin-3-one), potwierdziły ogólną tendencję, że w środowisku o odczynie obojętnym proces połowicznego rozpadu jest znacznie dłuższy niż w środowisku kwaśnym czy zasadowym (tab. 1.10).

#### Rodzaj gleby, ośrodka skalnego

Kolejnym czynnikiem, który należy uwzględnić przy ocenie podatności na biodegradację zanieczyszczeń organicznych migrujących w warstwie wodonośnej, jest budowa i rodzaj ośrodka skalnego. W utworach drobnodispersyjnych, w których szkielet gleby czy skały stanowią minerały ilaste, proces rozpadu następuje znacznie szybciej niż w skałach gruboziarnistych zbudowanych z krzemionki. Badania prowadzone na próbkach piasku kwarcyticznego oraz ilów piaszczystych i glin wykazały zbliżone wartości czasu połowicznego rozpadu toluenu w przypadku ilów piaszczystych i glin (około 50 godzin), natomiast w piaskach proces ten wymagał ponadtrzykrotnie dłuższego czasu (tab. 1.11).

T a b e l a 1.10

**Czas połowicznego rozpadu DCOI w wybranych odczynach środowiska (A. Jacobson i T.M. Williams, 2000)**

Odczyn środowiska	Czas połowicznego rozpadu [godz.]
pH = 5	216
pH = 7	>720
pH = 9	288

T a b e l a 1.11

**Czas połowicznego rozpadu 5 µg/dm<sup>3</sup> toluenu w wybranych rodzajach skał (J.W. Davis i S. Madsen, 1996)**

Rodzaj skały	Czas połowicznego rozpadu [godz.]
Piaski	165
Iły piaszczyste	57
Gliny	48

### Stężenia substancji podlegającej biodegradacji

Przy rozważaniu tempa biodegradacji należy również uwzględnić stężenie początkowe substancji organicznej. Badania dotyczące biodegradacji toluenu w ilach piaszczystych wykazały, że wzrost koncentracji tego związku w próbkach wiąże się z wydłużeniem czasu połowicznego rozpadu, a przy maksymalnie wysokich stężeniach w wyniku przekroczenia progu toksyczności proces ten nie zachodzi (tab. 1.12).

Tabela 1.12

Czas połowicznego rozpadu wybranych stężeń toluenu w ilach piaszczystych  
(J.W. Davis i S. Madsen, 1996)

Rodzaj gleby	Koncentracja toluenu				
	0,5 µg/dm <sup>3</sup>	5 µg/dm <sup>3</sup>	50 µg/dm <sup>3</sup>	200 µg/dm <sup>3</sup>	500 µg/dm <sup>3</sup>
Iły piaszczyste	31 godz.	57 godz.	96 godz.	200 godz.	degradacja nie zachodzi

W przypadku innych związków i w odmiennych warunkach wysokie stężenia mogą oddziaływać przeciwnie na tempo rozkładu biologicznego.

J. Ahtiainen i in. (2003) wykazali, że wysokie koncentracje substancji chemicznych, które w mieszaninie rozpuszczonych w wodzie związków stanowią najważniejszy substrat, prowadzą do selektywnego wzrostu mikroorganizmów, powodując przyśpieszenie tempa rozkładu biologicznego. Natomiast przy niskich koncentracjach zanieczyszczeń w środowisku, gdzie występują również degradowane naturalne substraty węgla, związek zanieczyszczający nie wspiera znacząco rozwoju odpowiednich mikroorganizmów. W takich warunkach substancja chemiczna nie dostarcza wystarczającej energii i węgla dla wzrostu degradujących mikroorganizmów; jej rozkład jest determinowany przez utylizację drugiego substratu, a biodegradacja wykazuje zerową kinetykę wzrostu ze stałym tempem rozkładu biologicznego.

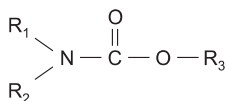
Reasumując, należy stwierdzić, że różne koncentracje substancji chemicznych jako możliwych substratów prowadzą do różnej kinetyki wzrostu i w związku z tym do różnego tempa biodegradacji.






### Rodzaj substancji podlegającej biodegradacji

Decydującym i podstawowym czynnikiem warunkującym tempo biodegradacji jest rodzaj substancji biodegradowanej. Wymiernym przykładem są różnice czasów połowicznego rozpadu karbaminowych estrów – związków o podobnej strukturze, różniących się jedynie podstawianymi grupami R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> (ryc. 1.28).

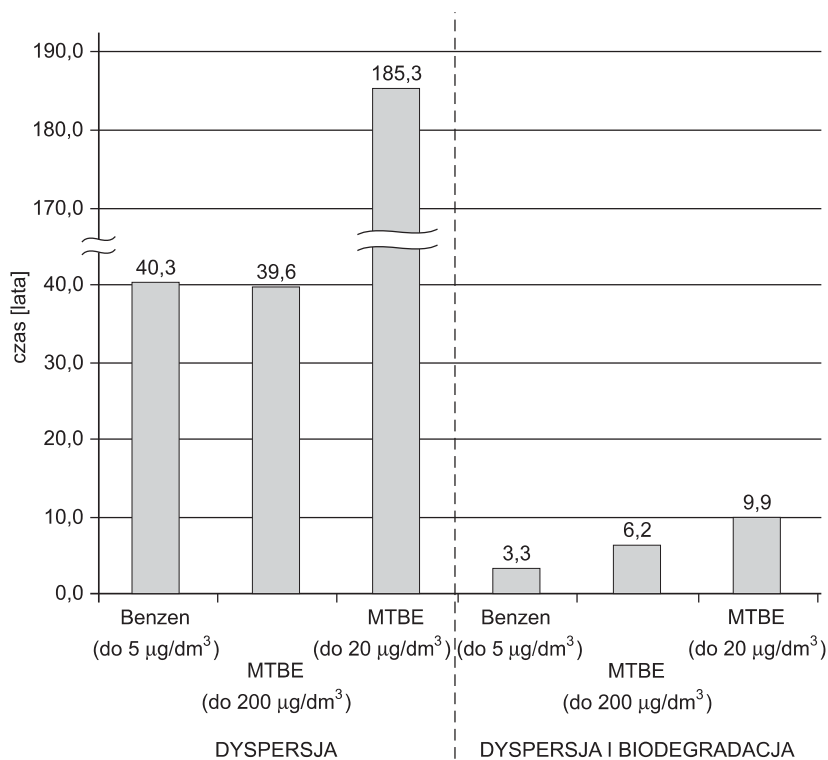
W grupie zanieczyszczeń organicznych spotykamy również związki o bardzo stabilnych i zbliżonych czasach rozkładu. Badania laboratoryjne dotyczące 25 aromatycznych związków organicznych zawierających siarkę (w tym fenyltiooctan oraz octan fenylsulfinyłowy) wykazały, że w warunkach tlenowych, z udziałem bakterii *Pseudomonas*, czas połowicznego rozpadu tych związków wynosił od 1,27 do 2,88 dnia (A.Q. Zhang i in., 1998).

Oceniając zachowanie się związków organicznych w środowisku wód podziemnych, należy uwzględnić również wzajemne oddziaływania substancji, które tworzą mieszaninę różnych związków zanieczyszczających. Mechanizm biodegradacji jednopierścieniowych węglowodo-



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Czas połowicznego rozpadu
CH <sub>3</sub> —	CH <sub>3</sub> —	—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	50 000 lat
CH <sub>3</sub> —		—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	55 000 lat
CH <sub>3</sub> —	CH <sub>3</sub> —		550 lat
H —	CH <sub>3</sub> —		3 godziny
H —	CH <sub>3</sub> —		70 dni
H —	CH <sub>3</sub> —		33 godziny

Ryc. 1.28. Czas połowicznego rozpadu karbaminowych estrów (R.P. Schwarzenbach i in., 1993)



Ryc. 1.29. Czas niezbędny do obniżenia stężeń benzenu i MTBE z uwzględnieniem procesu dyspersji oraz dyspersji i biodegradacji (M. Schirmer i in., 1999)

rów aromatycznych, benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksyleny (BTEX) jest w znacznym stopniu poznany. Jednakże dość często w zanieczyszczonym środowisku występuje dodawany do benzyny eter metylo-tert butylowy (MTBE), który nawet z udziałem mikroorganizmów jest bardziej odporny na biodegradację niż BTEX. Badania dotyczące zmiany stężeń tego składnika w płytce występującej warstwie wodonośnej, prowadzone w Kanadzie (M. Schirmer i in., 1999), wykazały, że uwzględniając wyłącznie proces dyspersji, obniżenie zawartości benzenu do ilości  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , wymaganej dla wód przeznaczonych do spożycia przez Environmental Protection Agency (EPA), przy wartości początkowej  $7,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , wyniosłoby ponad 40 lat (ryc. 1.29). Znacznie dłuższego czasu wymaga biodegradacja MTBE, którego początkowe stężenie wynosiło  $269 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Po 40 latach wartość tego składnika uległaby obniżeniu do  $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , natomiast do uzyskania wartości  $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , wymaganej przez EPA, konieczny byłby okres ponad 185 lat. O znaczeniu procesów biodegradacji świadczą końcowe wyniki badań. W drugiej fazie eksperymentu oprócz procesów dyspersji uwzględniono również procesy biodegradacji.

Uzyskano zasadniczo niższe wartości czasu potrzebnego do obniżenia koncentracji benzenu i MTBE do ilości wymaganej normą sanitarną (EPA). W przypadku benzenu czas ten wyniósł ponad 3 lata, natomiast MTBE – prawie 10 lat (ryc. 1.29).

#### 1.7.4. Bioremediacja

Jak już wspomniano, substancje organiczne w warunkach tlenowych przy pełnej biodegradacji ulegają rozkładowi na składniki przyjazne środowisku, między innymi na dwutlenek węgla i wodę. Czas niezbędny do całkowitego rozkładu zanieczyszczeń, zależny od rodzaju związku, formy jego występowania, stężenia, warunków hydrogeochemicznych wodonośca, może wynosić dziesiątki, a nawet setki lat. W celu intensyfikacji procesów oczyszczenia zarówno z wody, jak i z fazy stałej (gleba i skała) stosuje się różnorodne techniki bioremediacyjne. Bioremediacja jest skutecznym i ekonomicznie uzasadnionym procesem polegającym na przekształceniu zanieczyszczeń w bezpieczne naturalne substancje. W procesie tym wykorzystuje się naturalną mikroflorę glebową, bioaugmentację, to jest wprowadzanie wyselekcjonowanych mikroorganizmów zdolnych do rozkładu wybranych zanieczyszczeń, oraz fitoremediację, czyli uprawę specyficznych gatunków roślin (R.G. Zepp, F. Schlotzhauer, 1979).

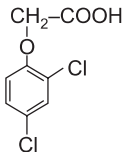
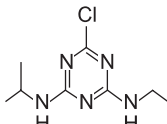

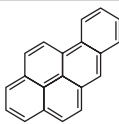
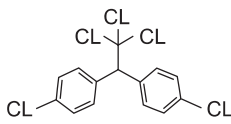
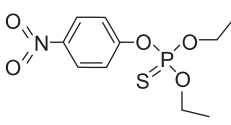
Podstawowe etapy procesu oczyszczania to: wprowadzenie systemu napowietrzania lub odprowadzenia tlenu, wprowadzenie odżywki i szczepu bakterii, kontrola parametrów fizykochemicznych. Proces degradacji uznaje się za zakończony, kiedy związek organiczny ulegnie rozpadowi do naturalnie występujących w środowisku związków typu  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Należy jednak pamiętać, że w warunkach naturalnych szczególnie trwałe organiczne zanieczyszczenia ulegając rozpadowi dają różnorakie związki pośrednie (tab. 1.13).

Aktywność mikroorganizmów rzutuje na sposób i skuteczność biodegradacji materii organicznej w środowisku wód podziemnych. Dlatego też w procesach bioremediacji należy stworzyć najlepsze warunki dla rozwoju mikroorganizmów, to jest zapewnić dostępność substancji pokarmowych, optymalne stężenia rozpuszczonego tlenu, potencjału utleniająco-redukcyjnego, odczynu i temperatury (tab. 1.14).

Zwiększenie efektywności biodegradacji można również uzyskać wykorzystując zjawisko synergizmu, zaszczipiając mieszaną populację mikroorganizmów. Populacje te występują zarówno w biocenozach środowiska naturalnego, jak i w biocenozach biorących udział w remediacji zanieczyszczonych warstw wodonośnych. Według E. Klimiuk i M. Łebkowskiej (2004) w stosowaniu

Tabela 1.13

Produkty biodegradacji wybranych trwałych organicznych zanieczyszczeń środowiska  
(A. Kot-Wasik i in., 2003)

Substrat	Wzór	Produkty
2,4 – D kwas 2,4 – dichlorofenoksyoctowy		2,4 – dichlorofenol 3,5 – dichlorokatechol 2 – chloromaleinian 3 – oxoadypinian
Atrazyna		Hydroksyatrizona kwas cyjanurowy biuret (karbamylomocznik) mocznik
Fenol		Benzochinon katechol kwas szczawiowy
Benzo(a)piren		benzo(e)piren
DDT 1,1,1 - trichloro-2,2-bis (4-chlorofenylo)-etan		DDE 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)-etylen DDD 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)-etan DDMU 1-chloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)-etylen DDMS 1-chloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)-etan DDM bis(4-chlorofenylo)-metan DBP 4,4' - dichlorobenzofenon
Paration		p-nitrofenol kwas dietylofosforowy

technik bioremediacji polegających na wprowadzaniu do środowiska odpowiednich kultur bakteryjnych istotne jest zdefiniowanie okresu adaptacji drobnoustrojów, w którym wytwarzają one enzymy indukcyjne, które z kolei zanikną wraz z wyczerpaniem określonego substratu.

Zbliżone proporcje substancji pokarmowych w roztworze odżywczym dla bakterii heterotroficznych podaje K. Mikscha (2000). Według tego autora proporcje węgla zawartego w związkach rozkładanych do azotu i fosforu powinny optymalnie w warunkach tlenowych wynosić C : N : P = 100 : 20 : 1, natomiast w warunkach beztlenowych 100 : 2 : 0,3. Wówczas ilość związków węgla

T a b e l a 1.14

**Optymalne zakresy czynników środowiskowych wpływające na aktywność mikroorganizmów w gruncie (R.C. Sims i in., 1984; R.L. Huddleston i in., 1986; E.A. Paul i F.E. Clark, 1989; J.L. Sims i in., 1993; K. Olańczuk-Neyman, 2001)**

Czynnik	Zakres optymalny
Dostępna woda gruntowa	25–85% zdolności zatrzymywania wody
Stężenie rozpuszczonego tlenu	>0,2 mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>
Potencjał utleniająco-redukcyjny	powyżej 50 mV
Odczyn	5,5–8,5
Substancje pokarmowe	stosunek C : N : P = 100 : 10 : 1
Temperatura	15–45°C

w procesie biodegradacji materii organicznej dostarcza taką ilość energii, by pozostała część węgla wraz z azotem i fosforem mogła być w całości wbudowana w biomasę.

Określając tempo biodegradacji zanieczyszczeń w naturalnych wodach powierzchniowych, należy brać pod uwagę przede wszystkim ich właściwości. Według A.Ż. Gotvajna i J. Zagorc-Koncan (1999) wody ze względu na zawartość składników odżywczych i materii organicznej dzielimy na:

- wody oligotroficzne (<0,01 mg P/dm<sup>3</sup>) bardzo ubogie w substancje biogenne i organiczne, dobrze natlenione, przezroczyste, z małą zawartością fosforanów i azotanów;
- wody mezotroficzne (0,01–0,035 mg P/dm<sup>3</sup>) o umiarkowanej żyzności wynikającej z niezbyt dużej ilości biogenów i substancji organicznych;
- wody eutroficzne (0,035–0,1 mg P/dm<sup>3</sup>) żyzne, o małej przezroczystości;
- wody hypertroficzne (> 0,1 mg P/dm<sup>3</sup>) o bardzo dużej zawartości fosforanów.

W wyniku przeprowadzonych badań autorzy ci stwierdzili, że obecność substancji odżywczych w wodach powoduje wyraźny wzrost tempa biodegradacji oraz zmniejszenie opóźnień czasowych.

Przykładem stosowania metod mikrobiologicznych przy usuwaniu zanieczyszczeń z wód podziemnych są między innymi prace remediacyjne prowadzone przez EPA – Agencję Ochrony Środowiska US – przy usuwaniu związków chloroetylenowych. Chloroetylen jest substancją toksyczną o udokumentowanym oddziaływaniu kancerogennym. Jego bioakumulacja ma tragiczne konsekwencje dla naszego organizmu. Obecność tych związków w środowisku naturalnym (PCE – tetrachloroetylen, TCE – trichloroetylen, DCE – dichloroetylen, VC – chlorek winylu) jest spowodowana działalnością gospodarczą człowieka. Powszechnie stosowana w USA metoda pozbywania się tego typu zanieczyszczeń *pump & treat*, polegająca na przepompowaniu i oczyszczaniu wód podziemnych, w tym przypadku nie zdała egzaminu. Dlatego zastosowano mikrobiologiczną degradację chloroetyleny polegającą na zastępowaniu pierwiastka chloru np. wodorem w wyniku reakcji redox oraz zastosowaniu dużej aktywności mikroorganizmów utleniających. Rozkład związków chloroetyleny jest bardzo powolny i często niekompletny, jednak mikroorganizmy utleniające były w stanie doprowadzić do całkowitej jego degradacji (P.M. Bradley, 2000).

### 1.7.5. Wskaźniki procesu biodegradacji zanieczyszczeń organicznych

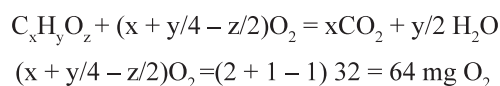
Prognozując zachowanie się zanieczyszczeń organicznych w wodach podziemnych, ich mobilność i przekształcenia, konieczne jest dokładne rozpoznanie parametrów środowiskowych: biologicznych, chemicznych, hydraulicznych i sorpcyjnych. W ocenie tej pomocne są zestawienia tabelaryczne grupujące niezbędne parametry do rozpoznania procesów biodegradacji (tab. 1.15).

Podatność zanieczyszczeń organicznych i ich mieszanin na mikrobiologiczny rozkład określają zmiany zawartości substratów pokarmowych i biomasy. Jeśli nie następuje zmniejszenie zawartości substratów, może to wskazywać, iż zanieczyszczenia występują w stężeniach toksycznych dla drobnoustrojów lub są odporne na biodegradację.

Prognozowanie możliwości biochemicznego rozkładu substancji organicznych w wodach i w gruntach, szczególnie związków rozpuszczalnych w wodzie i nielotnych, można prowadzić z zastosowaniem testów przesiewowych i potwierdzających. W testach przesiewowych uznano, że eliminacja 70% RWO (rozpuszczony węgiel organiczny), 60% BZT lub 60% wytworzonego CO<sub>2</sub> w okresie 28 dni świadczy o znacznej podatności związku na biodegradację. Jeśli uzyska się wynik negatywny, wykonuje się testy potwierdzające w czasie dłuższym niż 28 dni. W tym przypadku uzyskane wartości biodegradacji powyżej 20% świadczą o możliwości wstępnej podatności związku chemicznego na rozkład, natomiast brak przemian wskazuje, iż mamy do czynienia z substancją refrakcyjną, trwałą w środowisku. (E. Klimiuk, M. Łebkowska, 2004).

Najczęściej w testach biodegradacji stosuje się jako wskaźniki ubytku substratu pomiar analityczny ChZT, BZT, RWO lub ilości wytworzonego CO<sub>2</sub>. Następnie należy obliczyć TZT (teoretyczne zapotrzebowanie tlenu), to znaczy ilość tlenu potrzebną do całkowitego utlenienia pierwiastków wchodzących w skład danego związku organicznego, wyrażoną w mg O<sub>2</sub> substratu. Porównanie wartości TZT z uzyskanymi eksperymentalnie wartościami ChZT, RWO i BZT pozwala na liczbowe wyrażenie efektu rozkładu i wydajności biodegradacji. Węglowodory, tłuszcze, alkohole i aldehydy mają wysoką wartość TZT (*op.cit.*).

Przykładowo, teoretyczne zapotrzebowanie tlenu (TZT) dla kwasu octowego C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, obliczone na podstawie równań stechiometrycznych, wynosi:



TZT = 64/60 = **1,07 mg O<sub>2</sub>/mg CH<sub>3</sub>COOH** (gdzie: 60 to masa cząsteczkowa CH<sub>3</sub>COOH).

Ocenę podatności na biodegradację związków organicznych można charakteryzować również stosunkiem BZT<sub>5</sub>/ChZT<sub>Cr</sub> oraz procentowym spadkiem ChZT-ów (tab. 1.16).

Mikroorganizmy i enzymy znajdujące się w warstwie wodonośnej pobierając energię niezbędną do życia i wzrostu rozkładają substancję organiczną. Dlatego wzrost biomasy mikroorganizmów może również być dobrym wskaźnikiem stopnia biodegradacji. Prawie wszystkie reakcje zachodzące w czasie rozkładu zanieczyszczeń organicznych są katalizowane przez enzymy i zgodnie z teorią Michaelisa-Menten ich szybkość zależy od stosunku stężeń substratu i enzymu, jeżeli inne czynniki podczas tych reakcji pozostają niezmiennie. Wzrost szybkości reakcji jest proporcjonalny do przyrostu stężenia substratu, zaś maksymalną prędkość reakcja osiąga wówczas, gdy każda cząsteczka enzymu jest wysycona cząsteczką substratu. Maksymalna szybkość reakcji jest więc proporcjonalna do stężenia enzymu (K. Mikscha, 2000).

Badania kinetyki wzrostu biomasy mikroorganizmów i rozkładu substratów doprowadziły do opracowania zależności matematycznych opisujących te procesy (J.R. Dojlido, 1995):

T a b e l a 1.15

Parametry konieczne do oceny przemieszczania się i przekształceń zanieczyszczeń organicznych w wodach podziemnych (A. Azadpour-Keeley i in., 1999)

<b>BIOLOGICZNE</b>	<b>Charakterystyka wód podziemnych</b> – siła jonowa – pH – temperatura – substancje pokarmowe – substraty – O <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – makroskładniki (P, S, N) – mikroskładniki – mikroorganizmy	<b>Charakterystyka warstwy wodonośnej</b> – granulacja – ilość aktywnych bakterii – stała szybkości reakcji rozpadu (równanie Monoda)	<b>Charakterystyka zanieczyszczeń</b> – potencjalne substancje zanieczyszczające – toksyczność – koncentracje
<b>CHEMICZNE</b>	<b>Charakterystyka wód podziemnych</b> – siła jonowa – pH – temperatura – NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , O <sub>2</sub> – składniki toksyczne	<b>Charakterystyka warstwy wodonośnej</b> – potencjalne katalizatory – minerały ilaste	<b>Charakterystyka zanieczyszczeń</b> – potencjalne substancje zanieczyszczające – koncentracje
<b>HYDRAULICZNE</b>	<b>Ognisko zanieczyszczeń</b> – lokalizacja – wielkość – dynamika migracji zanieczyszczeń	<b>Studnie</b> – lokalizacja – ilość – głębokość – wydajność eksploatacyjna	<b>Środowisko hydrogeologiczne</b> – parametry warstwy wodonośnej – poziomy izolujące – spadek hydrauliczny – natężenie przepływu wód podziemnych
<b>SORPCYJNE</b>	<b>Współczynnik rozkładu</b> – charakterystyka koncentracji	<b>Charakterystyka warstwy wodonośnej</b> – zawartość węgla organicznego – zawartość minerałów ilastych	<b>Charakterystyka zanieczyszczeń</b> – współczynnik podziału oktanol/woda – rozpuszczalność



T a b e l a 1.16

**Klasyfikacja rozkładalności związków organicznych  
(wg E. Klimiuk i M. Łebkowskiej, 2004)**

BZT <sub>5</sub> / ChZT <sub>Cr</sub>	Spadek ChZT <sub>Cr</sub> [%]	Ocena podatności na biochemiczny rozpad
>0,5	>90	Łatwo rozkładalny
0,4–0,5	50–90	Rozkładalny
0,2–0,4	10–50	Powoli rozkładalny
<0,2	<10	Oporny na rozkład

$$v = v_{\max} C / K_m + C \quad [1.39]$$

gdzie:

$v_{\max}$  – maksymalna szybkość reakcji [g/m<sup>3</sup>d],

$C$  – stężenie substratu [g/m<sup>3</sup>],

$K_m$  – stała Michaelisa, której wartość odpowiada takiemu stężeniu substratu, przy którym szybkość reakcji wynosi 0,5 $v_{\max}$ .

Biologiczny rozkład związków organicznych jest zawsze związany z przyrostem mikroorganizmów, a szybkość wzrostu mikroorganizmów jest proporcjonalna do stężenia substratu. J. Monod (1949) zależność między szybkością wzrostu biomasy bakterii a stężeniem substratu opisał równaniem:

$$d[B] / dt = \mu[B]$$

$$\mu = \mu_{\max} [C] / K_s + [C] \quad [1.40]$$

gdzie:

$B$  – biomasa [mg/dm<sup>3</sup>],

$K_s$  – stężenie substratu [mg/dm<sup>3</sup>], przy którym szybkość wzrostu mikroorganizmów wynosi 0,5  $\mu_{\max}$ ,

$\mu$  – stała szybkości wzrostu mikroorganizmów [d<sup>-1</sup>],

$\mu_{\max}$  – maksymalna wartość stałej szybkości wzrostu mikroorganizmów [d<sup>-1</sup>],

$C$  – stężenie substratu [g/m<sup>3</sup>].

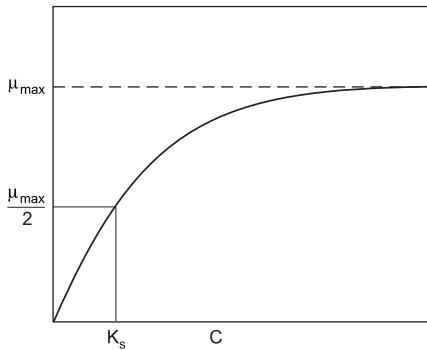
Przy niskim stężeniu substratu jego przyrost powoduje duży wzrost szybkości reakcji. Ze wzrostem stężenia substratu zwiększenie szybkości reakcji jest coraz mniejsze i wreszcie osiąga szybkości maksymalne ( $\mu_{\max}$ ) (ryc. 1.30). Dalszy wzrost stężenia substratów nie zmienia szybkości reakcji.

Przy założeniu, że z jednostki substratu uzyskuje się jednostkę biomasy, można zapisać:

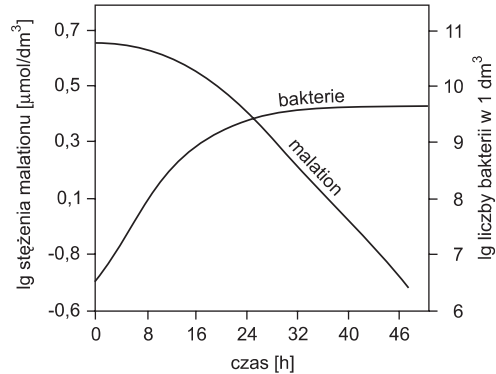
$$d[B] = -Y d[C] \quad [1.41]$$

gdzie:

$Y$  – współczynnik wydajności, tj. stosunek produkowanej biomasy do zużytego substratu.



Ryc. 1.30. Wpływ stężenia substratu na szybkość reakcji (J.R. Dojlido, 1995)



Ryc. 1.31. Rozkład malationu i wzrost bakterii (D.F. Paris, 1975)

Przykładem tego typu ocen dynamiki biodegradacji są badania laboratoryjne rozkładu malationu za pomocą czystych kultur bakterii (ryc. 1.31). D.F. Paris (1975) dla tego eksperymentu uzyskał następujące parametry:  $\mu_{\max} = 0,37/\text{h}$ ,  $K_s = 2,17 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,  $Y = 4 \cdot 10^{10}$  komórek w  $\mu\text{mol}$  substratu.

Jednak powszechnie stosowanym parametrem do scharakteryzowania szybkości reakcji rozkładalności związków organicznych jest czas połowiczny, zwany też okresem półtrwania reakcji  $t_{0,5}$ . Jest to przedział czasu, w którym połowa substratu uległa przereagowaniu. Kinetykę procesu biodegradacji można określić za pomocą następujących wzorów:

$$\begin{aligned} dC_A/dt &= -k_0 \text{ (reakcja zerowego rzędu)} \\ dC_B/dt &= -k_1 C_B \text{ (reakcja pierwszego rzędu)} \end{aligned} \quad [1.42]$$

gdzie:

$k_0, k_1$  – stałe szybkości reakcji,  
 $C_A, C_B$  – stężenie substancji ulegającej biodegradacji [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ].

Do najczęściej stosowanych należy wzór zakładający, że degradacja substancji organicznych zachodzi zgodnie z reakcją pierwszego rzędu, gdzie szybkość rozkładu degradowanej substancji jest wprost proporcjonalna do jej stężenia (R.J. Charbeneau, 2000). Natomiast jeśli koncentracje substratu są niższe od połowy ich maksymalnej koncentracji, którą mikroorganizmy zużywają w procesach życiowych, należy przyjąć do obliczeń stałą rozpadu dla reakcji zerowego rzędu (A.K. Sun, T.K. Wood, 1996).

Dla reakcji zerowego rzędu czas połowicznego zaniku jest funkcją stężenia początkowego, natomiast dla reakcji pierwszego rzędu jest wartością stałą.

Szybkość rozpadu substancji degradowanej jest proporcjonalna do jej stężenia:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_r C \quad [1.43]$$

gdzie:

$C$  – stężenie substancji [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],  
 $k_r$  – stała szybkości reakcji rozpadu [ $1/\text{d}$ ],  
 $t$  – czas reakcji [ $\text{d}$ ].

Liczne badania doświadczalne i prace teoretyczne dotyczące oceny migracji zanieczyszczeń w warstwach wodonośnych potwierdziły, że modelem dogodnym do opisu reakcji biodegradacji substancji, głównie organicznych, jest powszechnie używany model procesu rozpadu promieniotwórczego. Jest on opisany wzorem identycznym do modelu reakcji pierwszego rzędu, a jego rozwiązanie ma postać wykładniczą:

$$C = C_0 \cdot e^{-k_r t} \quad [1.44]$$

gdzie:

$C_0$  – początkowe stężenie substancji ulegającej rozpadowi [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ].

W obliczeniach rozpadu oraz biodegradacji substancji rozpuszczonych w wodach podziemnych szczególnie dogodnym parametrem jest czas połowicznego zaniku  $t_{0,5}$  (T. Macioszyk, 1999). Podstawiając do wzoru [1.44]  $C_t = 0,5 C_0$ , otrzymamy:

$$t_{0,5} = \frac{0,693}{k_r} \quad [1.45]$$

Znając wartość  $t_{0,5}$ , można obliczyć czas niezbędny do osiągnięcia dowolnego stopnia degradacji substancji zanieczyszczającej. Za przykład niech posłuży benzen o czasie połowicznego zaniku w wodach podziemnych wynoszącym 146 dni (T.E. Busheck, C.M. Alcantar, 1995). Gdybyśmy chcieli określić czas, po jakim rozpadowi ulegnie 75% tej substancji, należałoby pomnożyć czas połowicznego zaniku przez  $\log_2(1/(1 - 0,75))$ , czyli  $t_{0,75} = 146d \times 2 = 292d$ . Analogicznie obliczymy czas potrzebny do rozpadu 99% benzenu rozpuszczonego w wodach podziemnych:  $t_{0,99} = 146d \times \log_2(1/(1 - 0,99)) = 146d \times 6,64 = 970d$ .

Parametry rozpadu i biodegradacji najczęściej wyznacza się metodami laboratoryjnymi.

Na podstawie danych literaturowych i badań własnych S. Witczak i A. Adamczyk (1994) przedstawili klasyfikację trwałości substancji migrujących w wodach podziemnych, wydzielając pięć klas trwałości (tab. 1.17).

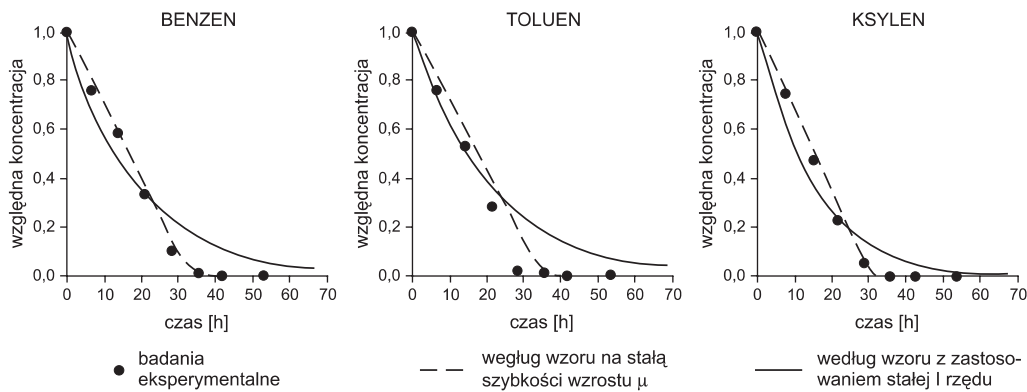
Przy ocenie dynamiki procesu biodegradacji istotną rolę odgrywa wybór metody odwzorowującej czasy rozpadu badanego związku.

Badania mające na celu określenie czasu biodegradacji benzenu, toluenu i ksyleny w warstwie wodonośnej charakteryzującej się warunkami utleniającymi (około  $2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ ) oraz występo-

**T a b e l a 1.17**

**Klasyfikacja trwałości substancji migrujących w wodach podziemnych  
(S. Witczak, A. Adamczyk, 1994)**

Klasy trwałości	Trwałość substancji	Czas połowicznego zaniku $t_{0,5}$ [rok]
A 1	Bardzo szybko degradowane	poniżej 0,5
A 2	Szybko degradowane	0,5–1,0
B	Średnio degradowane	1–5
C	Wolno degradowane	5–20
D	Bardzo wolno degradowane	ponad 20



**Ryc. 1.32. Porównanie czasu biodegradacji benzenu, toluenu i ksylenu w wodach podziemnych, wyznaczonego różnymi metodami (J.S. Jean i in., 2002; T. Gouin i in., 2004)**

waniem w nakładzie warstwy półprzepuszczalnej wykazały dużą zbieżność wyników badań eksperymentalnych z danymi uzyskanymi na podstawie modelowania z zastosowaniem stałej szybkości reakcji rozpadu I rzędu ( $k_1$ ) oraz stałej szybkości wzrostu z wzoru Monoda ( $\mu$ ). Szczególnie w przypadku badanych związków obliczenia z zastosowaniem stałej Monoda wykazały największą zbieżność z wynikami laboratoryjnymi (ryc. 1.32).

Tego typu badania (dotyczące określenia parametrów rozpadu substancji organicznych) prowadzone są przez różnych specjalistów. O interdyscyplinarnym charakterze badań świadczą sposoby wykorzystania wyników. Poznanie parametrów biodegradacji jest niezbędne do atestacji związków chemicznych i wyrobów handlowych, wyznaczania dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i ściekach, prognozowania możliwości biochemicznego rozkładu substancji organicznych w wodach i gruntach, prognozowania przebiegu eliminacji związków organicznych w oczyszczalniach biologicznych i w procesach uzdatniania wody (E. Klimiuk, M. Łebkowska, 2004). Znajomość kinetyki reakcji rozpadu szczególnie nietrwałych związków organicznych jest również konieczna przy odwzorowaniach i symulacjach modelowych transportu zanieczyszczeń w wodach podziemnych.