

**WYSTĘPOWANIE,
DOKUMENTOWANIE
I EKSPLOATACJA
ENDOGENICZNEGO
DWUTLENKU WĘGLA
W POLSCE**



MINISTERSTWO ŚRODOWISKA
Departament Geologii i Koncesji Geologicznych

**WYSTĘPOWANIE, DOKUMENTOWANIE
I EKSPLOATACJA ENDOGENICZNEGO
DWUTLENKU WĘGLA W POLSCE**
Poradnik metodyczny

Pod redakcją
Wojciecha Ciężkowskiego



Wrocław 2002

**Praca wykonana na zlecenie Ministra Środowiska
sfinansowana ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej**

Autorzy: Wojciech CIĘŻKOWSKI, Władysław DULIŃSKI, Irena JÓZEFKO, Barbara KIEŁCZAWA, Elżbieta LIBER-MADZIARZ, Stanisław WITCZAK, Andrzej ZUBER, Stanisław ŻAK

© *Copyright by Minister Środowiska*

© *Copyright by Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej*

ISBN 83-7374-00-7

Redakcja techniczna, projekt okładki i łamanie:
Piotr Dacko



ul. Parkowa 13, 51-616 Wrocław
tel. 71-348-15-49
e-mail: wtn@wtn.wroc.pl www.wtn.wroc.pl

SPIS TREŚCI

| | |
|--|----|
| Wykaz stosowanych symboli | 7 |
| 1. WSTĘP (<i>Wojciech Ciężkowski</i>) | 11 |
| C Z Ę Ś Ć O G Ó L N A | |
| 2. WODY LECZNICZE I DWUTLENEK WĘGLA – PODSTAWOWE POJĘCIA ORAZ PRZEGLĄD DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ (<i>Wojciech Ciężkowski</i>) | 13 |
| 2.1. Podstawowe pojęcia | 13 |
| 2.2. Przegląd dotychczasowych badań | 17 |
| 3. DWUTLENEK WĘGLA – WŁAŚCIWOŚCI, ŹRÓDŁA, WYKORZYSTANIE | 24 |
| 3.1. Podstawowe właściwości (<i>Stanisław Żak, Władysław Duliński</i>) | 24 |
| 3.2. Rozpuszczalność w wodzie (<i>Stanisław Żak</i>) | 30 |
| 3.3. Dwutlenek węgla w skałach i w wodach podziemnych (<i>Stanisław Żak</i>) | 41 |
| 3.4. Naturalne i sztuczne źródła dwutlenku węgla (<i>Wojciech Ciężkowski,</i> <i>Elżbieta Liber-Madziarz</i>) | 44 |
| 3.4.1. Źródła naturalne i sztuczne | 44 |
| 3.4.2. Udział endogenicznego dwutlenku węgla w bilansie gazów cieplarnianych w Polsce | 45 |
| 3.5. Chemiczny skład gazu (<i>Wojciech Ciężkowski</i>) | 46 |
| 3.6. Skład izotopowy i geneza naturalnego dwutlenku węgla (<i>Andrzej Zuber</i>) .. | 48 |
| 3.6.1. Skład izotopowy | 48 |
| 3.6.2. Geneza dwutlenku węgla | 51 |
| 3.7. Wykorzystanie dwutlenku węgla (<i>Wojciech Ciężkowski</i>) | 55 |
| 4. WYSTĘPOWANIE ENDOGENICZNEGO DWUTLENKU WĘGLA (<i>Wojciech Ciężkowski</i>) | 61 |
| 4.1. Obszary występowania endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce | 61 |
| 4.1.1. Region karpacki | 61 |
| 4.1.1.1. Subregion popradzki | 62 |
| 4.1.1.2. Rejon iwonicki | 69 |
| 4.1.1.3. Rejon bieszczadzki | 69 |

| | |
|--|----|
| 4.1.2. Region sudecki | 69 |
| 4.1.2.1. Subregion śródsudecki | 71 |
| 4.1.2.2. Rejon izerski | 73 |
| 4.1.3. Region bloku przedsudeckiego – rejon niemodliński | 73 |
| 4.2. Rola warunków tektonicznych w migracji dwutlenku węgla | 74 |
| 4.3. Przejawy występowania dwutlenku węgla | 77 |
| 4.3.1. Powietrze podglebowe | 77 |
| 4.3.2. Źródła | 80 |
| 4.3.3. Ekshalacje | 81 |
| 4.3.4. Odwierty | 84 |
| 4.3.5. Inne formy | 86 |
| 4.4. Ilościowe określenie wydobywania się endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce (<i>Wojciech Ciężkowski, Elżbieta Liber-Madziarz</i>) | 86 |
| 4.5. Metody ujmowania dwutlenku węgla | 87 |
| 4.6. Wpływ czynników zewnętrznych na zawartość dwutlenku węgla w uję- ciach wód leczniczych | 89 |
| 4.6.1. Czynniki naturalne | 89 |
| 4.6.2. Czynniki antropogeniczne | 91 |
| | |
| 5. DWUTLENEK WĘGLA JAKO SUROWIEC MINERALNY (<i>Wojciech Ciężkowski</i>) | 96 |

C Z Ę Ś Ć M E T O D Y C Z N A

| | |
|--|-----|
| 6. WYDOBYWANIE SIĘ DWUTLENKU WĘGLA I SZCZAW Z ODWIERTÓW – PODSTAWY TEORETYCZNE (<i>Władysław Duliński, Stanisław Witczak</i>) ... | 98 |
| 6.1. Sposoby wydobywania wód nagazowanych | 98 |
| 6.2. Teoretyczne podstawy samoczynnego wydobywania wody i gazu z odwiertów | 99 |
| 6.2.1. Definicje i określenia | 99 |
| 6.2.2. Regulacja wydobywania | 102 |
| 6.2.3. Separacja i separatory | 104 |
| 6.2.4. Wpływ struktury strumienia gazowo-wodnego na proces eksploatacji .. | 108 |
| 6.2.5. Pomiar objętości gazu wydzielonego z wody | 109 |
| 6.2.6. Rozkład ciśnienia i ciężaru właściwego w rurach wydobywczych .. | 111 |
| 6.2.7. Erupcja | 112 |
| 6.3. Obliczenia parametrów optymalnego wydobywania zasobów dwutlenku węglu eksploatowanego z odwiertów | 115 |
| 6.3.1. Bilans ciśnień w odwiercie | 115 |
| 6.3.2. Określenie wysokości podnoszenia mieszaniny wodno-gazowej ... | 117 |
| 6.3.3. Ustalenie głębokości zapuszczenia rur wydobywczych | 118 |
| 6.3.4. Obliczenie ciężaru właściwego mieszaniny wodno-gazowej | 120 |
| 6.3.5. Wstępne ustalenie średnicy rur wydobywczych | 121 |
| 6.3.6. Obliczenie prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym | 122 |
| 6.4. Zasady optymalizacji wydobywania CO ₂ | 124 |

| | |
|--|-----|
| 6.5. Wyposażenie ujęć do prowadzenia badań i eksploatacji dwutlenku węgla . | 124 |
| 6.5.1. Uwagi ogólne | 124 |
| 6.5.2. Wyposażenie wgłębne i napowierzchniowe odwiertu niskociśnieniowego | 124 |
| 6.5.3. Wyposażenie napowierzchniowe i wgłębne odwiertów o wysokich ciśnieniach | 126 |
| | |
| 7. PRZYKŁADY POSTĘPOWANIA PRZY OKREŚLANIU ZASOBÓW EKSPLOATACYJNYCH DWUTLENKU WĘGLA (<i>Władysław Duliński, Stanisław Witczak</i>) | 129 |
| 7.1. Odwiert o średniej wydajności i przeciętnym wykładniku gazowym – nr 18 w Krynicy Zdroju | 129 |
| 7.1.1. Ogólna charakterystyka odwiertu | 129 |
| 7.1.2. Obliczenie ciśnienia nasycenia | 130 |
| 7.1.3. Obliczenie ciężaru właściwego mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym | 132 |
| 7.1.4. Obliczenie ciśnienia dynamicznego | 132 |
| 7.1.5. Obliczenie prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym | 133 |
| 7.1.6. Obliczenie prędkości minimalnej do wyniesienia wody z odwiertu . | 134 |
| 7.1.7. Określenie wysokości podnoszenia się mieszaniny wodno-gazowej w rurach wydobywczych | 134 |
| 7.2. Odwiert o dużej wydajności wody i małym wykładniku gazowym – Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju | 135 |
| 7.3. Odwiert o dużym ciśnieniu i dużych wykładnikach gazowych – Zuber III w Krynicy Zdroju | 139 |
| 7.3.1. Ogólna charakterystyka odwiertu | 139 |
| 7.3.2. Obliczenie prędkości przepływu wodno-gazowej mieszaniny w przewodzie wydobywczym odwiertu Zuber III | 141 |
| 7.3.3. Obliczenie wybranych parametrów eksploatacyjnych odwiertu Zuber III w zależności od głębokości zapuszczenia rur wydobywczych | 141 |
| 7.4. Odwiert gazowy z CO ₂ – odwiert Erwitzen 1 w Bad Driburg w Niemczech | 145 |
| 7.5. Zagospodarowanie dwutlenku węgla | 147 |
| 7.6. Podsumowanie | 151 |
| | |
| 8. BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO I IZOTOPOWEGO DWUTLENKU WĘGLA | 153 |
| 8.1. Metody badań zawartości dwutlenku węgla (<i>Wojciech Ciężkowski, Stanisław Żak</i>) | 153 |
| 8.1.1. Środowisko gazowe | 153 |
| 8.1.2. Środowisko wodne | 157 |
| 8.2. Metodyka poboru próbek gazu do badań chemicznych (<i>Stanisław Witczak</i>) . | 164 |
| 8.2.1. Uwagi ogólne | 164 |
| 8.2.2. Pobór próbek gazu z separatora lub rurociągu odprowadzającego gaz . | 165 |
| 8.2.3. Pobór próbek gazu z separatora typu Webre | 166 |

| | |
|---|-----|
| 8.3. Zakres analiz chemicznych gazu (<i>Stanisław Witezak, Władysław Duliński</i>) | 167 |
| 8.4. Metodyka i zakres analiz izotopowych (<i>Andrzej Zuber</i>) | 171 |
| 9. ZAKRES PRAC HYDROGEOLOGICZNYCH ORAZ ZASADY PROJEKTOWANIA I WYKONYWANIA OTWORÓW PRZY DOKUMENTOWANIU ZASOBÓW EKSPLOATACYJNYCH DWUTLENKU WĘGLA (<i>Irena Józefko</i>) | 174 |
| 9.1. Udostępnianie i przewiercanie warstw wodonośnych o podwyższonym ciśnieniu złożowym | 174 |
| 9.2. Materiały uszczelniające | 175 |
| 9.3. Rury i filtry | 176 |
| 9.4. Badania hydrogeologiczne w odwiertach | 177 |
| 9.4.1. Badania w trakcie wiercenia | 177 |
| 9.4.2. Badania w wykonanych odwiertach | 177 |
| 9.5. Zadania dozoru hydrogeologicznego | 178 |
| 10. OCHRONA ZASOBÓW DWUTLENKU WĘGLA (<i>Wojciech Ciężkowski</i>) | 180 |
| 10.1. Monitoring | 180 |
| 10.2. Propozycja zasad wyznaczania stref ochronnych ujęć oraz obszarów i terenów górniczych | 181 |
| 11. DOKUMENTACJA USTALAJĄCA ZASOBY EKSPLOATACYJNE DWUTLENKU WĘGLA (<i>Wojciech Ciężkowski</i>) | 183 |
| 11.1. Projekt prac geologicznych | 183 |
| 11.2. Wymagania, jakim powinna odpowiadać dokumentacja ustalająca zasoby eksploatacyjne dwutlenku węgla | 183 |
| 11.3. Wniosek zasobowy | 186 |
| C Z Ę Ś Ć K O Ń C O W A | |
| 12. WYBRANE ZAGADNIENIA BEZPIECZEŃSTWA PRACY PRZY DOKUMENTOWANIU ZASOBÓW EKSPLOATACYJNYCH DWUTLENKU WĘGLA (<i>Wojciech Ciężkowski</i>) | 187 |
| 12.1. Wpływ dwutlenku węgla na organizm | 187 |
| 12.2. Zasady bezpieczeństwa prowadzenia prac | 188 |
| 13. PROCEDURY ZWIĄZANE Z POSZUKIWANIEM, ROZPOZNAWANIEM, DOKUMENTOWANIEM I EKSPLOATACJĄ ZASOBÓW EKSPLOATACYJNYCH WÓD LECZNICZYCH ZAWIERAJĄCYCH DWUTLENEK WĘGLA (<i>Wojciech Ciężkowski, Barbara Kielczawa</i>) | 191 |
| 14. WYKORZYSTANE MATERIAŁY | 194 |
| Załącznik 1 | 215 |
| Indeks nazw geograficznych | 218 |
| Indeks haseł | 220 |

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI

Alfabet łaciński

| Symbol | Wielkość fizyczna | Stosowane jednostki |
|----------|---|---|
| a | sumaryczna ilość CO ₂ towarzysząca wydobywaniu 1 dm ³ wody | g/dm ³ |
| a' | zawartość CO ₂ rozpuszczonego w wydobywanej wodzie przy ciśnieniu cząstkowym CO ₂ 1 bar | g/dm ³ |
| a'' | ilość gazowego CO ₂ towarzysząca wydobywaniu 1 dm ³ wody | g/dm ³ |
| B | drugi współczynnik wirialny | m ³ /mol |
| c_c | stężenie molowe gazu rozpuszczonego w cieczy | mol/dm ³ |
| c_v | stężenie objętościowe gazu rozpuszczonego w cieczy | dm _n ³ /dm ³ |
| c_ρ | stężenie masowe gazu rozpuszczonego w cieczy | mg/dm ³ |
| C | współczynnik przepływu | bezwym. |
| d | średnica przewężenia w zwężce pomiarowej | mm |
| d_{sr} | średnia średnica cząstek | m |
| D | średnica zwężki pomiarowej | mm |
| D_S | średnica wewnętrzna separatora | m |
| D_w | średnica rur wydobywczych | m |
| F | pole powierzchni przekroju rur | m ² |
| H | entalpia | kJ/kg |
| H_o | straty wysokości hydraulicznej wynikające ze względnego ruchu gazu wewnątrz strumienia | m |
| H_1 | wysokość słupa gazu | m |
| H_2 | wysokość słupa mieszaniny wodno-gazowej | m |
| H_m | wysokość podnoszenia słupa mieszaniny wodno-gazowej w rurkach wydobywczych | m |
| H_p | straty wysokości hydraulicznej wywołane prędkością gazu | m |
| H_{rz} | rzeczywista strata wysokości hydraulicznej | m |
| H_{st} | poziom wody w odwiercie w warunkach statycznych | m |
| H_t | straty wysokości hydraulicznej wynikające z tarcia | m |

| | | |
|--------------------|--|--|
| ΔH_r | entalpia reakcji | kJ/kg |
| k | chropowatość bezwzględna | mm |
| K_l, K_2, K_{cc} | stałe reakcji węglanowych | bezwym. |
| K_c | stała równowagi fazowej | bezwym. |
| K_D | współczynnik wydobywania | Mg/(dobę·bar) |
| K_H | stała Henry'ego | mol/(dm ³ ·bar) |
| K_w | iloczyn jonowy wody | bezwym. |
| L | głębokość zapuszczenia rur wydobywczych | m |
| n | liczba moli | bezwym. |
| P | ciśnienie | bar, Pa |
| P_n | ciśnienie normalne, tj. 101,325 kPa | bar, Pa |
| P_1, P_2 | ciśnienie w danym przekroju rur wydobywczych | bar, Pa |
| P_{CO_2} | ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla | bar, Pa |
| P_{cz} | ciśnienie cząsteczkowe gazu | bar, Pa |
| P_f | ciśnienie barometryczne | bar, Pa |
| P_{ds} | ciśnienie denne statyczne | bar, Pa |
| P_{dr} | ciśnienie denne dynamiczne (ruchowe) | bar, Pa |
| P_g | ciśnienie głowicowe w przestrzeni pierścieniowej | bar, Pa |
| P_{gs} | ciśnienie głowicowe statyczne | bar, Pa |
| P_{gr} | ciśnienie głowicowe dynamiczne (ruchowe) | bar, Pa |
| P_{ns} | ciśnienie nasycenia | bar, Pa |
| P_o | ciśnienie odwiertowe | bar, Pa |
| P_{pr} | ciśnienie ruchowe w danym przekroju | bar, Pa |
| P_s | ciśnienie w separatorze | bar, Pa |
| P_w | ciśnienie na wypływie z rur wydobywczych | bar, Pa |
| P_x | ciśnienie w rozpatrywanym przekroju | bar, Pa |
| P_{zr} | ciśnienie złożowe ruchowe | bar, Pa |
| ΔP | ciśnienie różnicowe | bar, Pa |
| ΔP_s | nadciśnienie w separatorze | bar, Pa |
| PEW ₂₅ | przewodność elektrolityczna właściwa wody | μS/cm |
| Q | wydatek płynu (mieszaniny wodno-gazowej) | m ³ /s, Mg/dobę |
| Q_c | wydobycie cieczy | Mg/dobę |
| Q_g | wydatek gazu w separatorze | m ³ /s |
| Q_{ng} | wydatek gazu odniesiony do warunków normalnych | m _n ³ /s, m _n ³ /h |
| Q_s | przepustowość separatora | m ³ /dobę |
| Q_w | wydatek wody | m ³ /s |
| Q_x | wydatek gazu w warunkach ruchowych | m ³ /s |
| R | stała gazowa (uniwersalna) | kJ/(kmol·K) |
| R_c | rozpuszczalność gazu w cieczy wyrażona stężeniem molowym | mol/dm ³ |

| | | |
|------------|--|--------------------------------------|
| Re | liczba Reynoldsa | bezwym. |
| R_V | rozpuszczalność gazu w cieczy wyrażona stężeniem objętościowym | $\text{dm}_n^3/\text{dm}^3$ |
| R_ρ | rozpuszczalność gazu w cieczy wyrażona stężeniem masowym | mg/dm^3 |
| R_{CO_2} | indywidualna stała gazowa CO_2 | $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ |
| S_g | gęstość względna gazu | bezwym. |
| t | czas | s |
| T | temperatura | K, °C |
| T_d | temperatura na głębokości leja produkcyjnego | K, °C |
| T_g | temperatura gazu | K, °C |
| T_n | temperatura normalna, tj. 273,15K (0°C) | K, °C |
| T_{sr} | średnia temperatura gazu w odwiercie | K, °C |
| T_x | temperatura w rozpatrywanym przekroju | K, °C |
| V | objętość | m^3, dm^3 |
| V_n | objętość gazu zredukowana do warunków normalnych | $\text{m}_n^3, \text{dm}_n^3$ |
| V_c | objętość cieczy | m^3, dm^3 |
| V_s | średnia prędkość przepływu gazu w separatorze | m/s |
| w_{sr} | średnia prędkość względna gazu | m/s |
| W | prędkość opadania cząsteczki cieczy w separatorze | m/s |
| W_{md} | prędkość mieszaniny wodno-gazowej w dolnej części przewodu wydobywczego | m/s |
| W_{mg} | prędkość mieszaniny wodno-gazowej w górnej części przewodu wydobywczego | m/s |
| W_x, W_m | prędkość mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym | m/s |
| W_{min} | minimalna prędkość mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym, niezbędna do wyniesienia wody z odwiertu | m/s |
| W_{msr} | średnia prędkość mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym | m/s |
| WG | wykładnik gazowy | m_n^3/m^3 |
| z | współczynnik ściśliwości (kompresji) | bezwym. |

Alfabet grecki

| | | |
|------------|---|---------------------------|
| α | współczynnik absorpcji Bunsena | m_n^3/m^3 |
| β_T | współczynnik ściśliwości (izotermiczny) | Pa^{-1} |
| β | przewężenie zwężki pomiarowej(= d/D) | bezwym. |
| δ_H | współczynnik Joule'a-Thomsona | K/MPa |
| δ | napięcie powierzchniowe woda-gaz | N/m |

| | | |
|--|---|---|
| $\delta^{13}\text{C}, \delta^{18}\text{O}$ | względne odchylenia od wzorców izotopowych węgla, tlenu | ‰ |
| γ_g | ciężar właściwy gazu w warunkach ruchowych | MN/m ³ |
| γ_m | ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej | MN/m ³ |
| γ_w | ciężar właściwy wody | MN/m ³ |
| ε | współczynnik ekspansji | bezwym. |
| η | współczynnik lepkości dynamicznej | mPa·s, Pa·s |
| λ | liczba oporu przepływu w rurze wydobywczej | bezwym. |
| ρ | gęstość masy | kg/dm ³ , g/dm ³ |
| ρ_c | gęstość cieczy | kg/m ³ |
| ρ_g | gęstość gazu w warunkach ruchowych | kg/m ³ |
| ρ_n | gęstość gazu w warunkach normalnych | g/dm _n ³ , kg/m _n ³ |
| ρ_r | gęstość gazu w warunkach ruchowych | kg/m ³ |
| ρ_w | gęstość wody | kg/m ³ |
| ω | współczynnik absorpcji Ostwalda | bezwym. |

*Ze wszystkich źródeł wód mineralnych zwykle zdroje alkaliczne,
u nas zwane prostemi szczawami, jak w przyrodzie uderzają swą mnogością,
tak co do wielorakiego ich zastosowania, jakoteż,
co do znaczenia i ważności pod względem narodowo-ekonomicznym
i finansowych z nich osiągniętych korzyści, największe budzić mogą zajęcie.*

Michał Zieleniewski, 1895

1. WSTĘP

Dwutlenek węgla – obok wód leczniczych – należy do jedynych o d n a w i a l n y c h surowców mineralnych. Wielorakie zastosowanie tego gazu oraz atrakcyjne pochodzenie naturalne powoduje, że jego ilość, która może być wykorzystana, powinna być określana w sposób formalny. Tym bardziej, że dwutlenek węgla stosowany jest już w różnych celach od półtora wieku – głównie w branży uzdrowiskowej.

Źródłem dwutlenku węgla na terenie Polski są zachodzące w głębi Ziemi procesy endogeniczne – postwulkaniczne oraz metamorficzne, których zasięg i intensywność są niemożliwe do sprecyzowania. Niemożliwe są więc również do określenia zasoby dyspozycyjne tego gazu, a więc potencjalne zasoby możliwe do uzyskania z jakiegoś obszaru. Można natomiast określić zasoby eksploatacyjne dwutlenku węgla, a więc jego ilość możliwą do uzyskania z poszczególnych ujęć. Zasoby eksploatacyjne CO₂ były już zatwierdzane kilkakrotnie w przeszłości, jednak miało to miejsce przy okazji dokumentowania zasobów eksploatacyjnych szczaw. W każdym z przypadków zastosowano indywidualne zasady określania zasobów gazu i był on traktowany jako kopalina towarzysząca. Wykonywanie nowych wierceń ujmujących szczawy zawierające duże ilości dwutlenku węgla oraz potencjalne możliwości wykorzystywania CO₂ jako surowca podstawowego również w ujęciach już istniejących, wymagały więc uporządkowania i określenia pewnych zasad dokumentowania zasobów tego gazu.

Departament Geologii Ministerstwa Środowiska ogłosił więc przetarg na wykonanie pracy pt. „Instrukcja określająca zakres badań i zasady dokumentowania zasobów eksploatacyjnych wolnego dwutlenku węgla w ujęciach wód leczniczych”, finansowanej przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. W wyniku postępowania przetargowego realizację pracy zlecono Wydziałowi Górniczemu Politechniki Wrocławskiej. Niniejsza książka przedstawia rezultaty uzyskane w trakcie jej wykonywania. W realizacji wzięli udział pracownicy Politechniki Wrocławskiej, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie, a także Przedsiębiorstwa Badań Geologicznych GEOPROFIL w Krakowie.

Praca powstała w szczególnym okresie dla branży zajmującej się surowcami leczniczymi:

- dawne przedsiębiorstwa uzdrowiskowe, w przeszłości monopolista w eksploatacji surowców leczniczych, znajdują się w trakcie procesu prywatyzacji,
- sprywatyzowane zostało Biuro Projektów i Usług Technicznych Branży Uzdrowiskowej „Balneoprojekt”, w przeszłości monopolista w branżowych pracach geologicznych,

- likwidacji już wcześniej uległ Instytut Medycyny Uzdrawiskowej (były Instytut Balneoklimatyczny),
- powstały liczne, nowe firmy prowadzące poszukiwania, rozpoznawanie i eksploatację kopalin leczniczych.

Wszystko to spowodowało, że istniejące materiały archiwalne, w tym dotyczące endogenicznego dwutlenku węgla, stają się coraz trudniej dostępne oraz ulegają rozproszeniu. Stąd też autorzy, niejako podsumowując dotychczasowy okres, wykorzystali i zestawili prawie wszystkie dostępne materiały publikowane i niepublikowane, ale tylko takie, które wносиły nowe dane do wiedzy o dwutlenku węgla. Niniejsza praca jest dlatego nieco szersza niż typowa instrukcja.

Ponieważ w warunkach polskich praktyczne znaczenie w ujmowaniu endogenicznego dwutlenku węgla mają obecnie ujęcia wiercone, stąd też główny akcent położono na dokumentowanie zasobów CO₂ w odwiertach.

Prace związane z powstaniem i publikacją niniejszego poradnika były zlecone i nadzorowane przez Ministerstwo Ochrony Środowiska – Departament Geologii i Koncesji Geologicznych, a finansowane przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Autorzy dziękują tym instytucjom za współpracę, a także Panu Profesorowi Janowi Dowgialle za wnikliwe uwagi przy ostatecznej redakcji pracy.

Wrocław – Kraków
sierpień 2001 r. – marzec 2002 r.

2. WODY LECZNICZE I DWUTLENEK WĘGLA – PODSTAWOWE POJĘCIA ORAZ PRZEGLĄD DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ

2.1. PODSTAWOWE POJĘCIA

Rozpatrywanie zagadnień związanych z występowaniem dwutlenku węgla w wodach leczniczych wymaga zdefiniowania kilku podstawowych pojęć.

Woda lecznicza jest szczególnym rodzajem wód podziemnych. Pojęcie **wody leczniczej** dotyczy zarówno wód mineralnych, rozumianych jako wody zawierające co najmniej 1000 mg/dm³ rozpuszczonych składników stałych, jak i wód o mineralizacji niższej (wody słabozmineralizowane), lecz zawierających składniki stałe lub gazowe uznawane za lecznicze (tzw. składniki swoiste), gdy występują w stężeniach powyżej wartości progowych i/lub wody o temperaturze co najmniej 20 °C.

Podział wód leczniczych ze względu na mineralizację oraz według charakterystycznych współczynników farmakodynamicznych przedstawiono w tab. 2.1.

Tabela. 2.1. Podział wód leczniczych ze szczególnym uwzględnieniem wód zawierających wolny dwutlenek węgla (zaciemnione). Tabelę wykonano na podstawie BN-90/9560-05; Dowgiąły (1969a); Szmytówny (1970b) oraz Kleczkowskiego i Rózkowskiego (1997).

| | | Podział według | | |
|-------------------|---|--|---|--------------------|
| | | mineralizacji | współczynników farmakodynamicznych | |
| | | | składniki swoiste, stężenia w 1 dm ³ wody co najmniej | |
| wody lecznicze | mineralne > 1 g/dm ³ | arsenowa | 0,7 mg As w postaci związanej | termalna > 20°C |
| | słabozmineralizowane < 1 g/dm ³ | borowa | 5 mg HBO ₂ | |
| bromkowa | | 5 mg Br ⁻ | | |
| fluorkowa | | 1,5 mg F ⁻ | | |
| jodkowa | | 1 mg I ⁻ | | |
| siarczkowa | | 1 mg S oznaczalnej jodometrycznie | | |
| krzemowa | | 100 mg H ₂ SiO ₃ | chłodna < 20°C | |
| żelazista | 10 mg Fe ²⁺ | | | |
| radoczyzna | 74 Bq | | | |
| szczawa | 1000 mg wolnego CO ₂ | | | |
| | | kwasowęglowa | 250-999 mg " " | |

Tabela 2.2. Wykaz złożeń wód zawierających dwutlenek węgla, uznanych za lecznicze Zarządzeniami Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej (lata 1963-90) oraz Rozporządzeniami Rady Ministrów (lata 1994 i 2001).

| Lp. | Miejscowość | 1963 ¹ | 1969 ² | 1974 ³ | 1979 ⁴ | 1985 ⁵ | 1990 ⁶ | 1994 ⁷ | 2001 ⁸ |
|---------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| K A R P A T Y | | | | | | | | | |
| 1 | Głębockie ¹² | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 2 | Iwonicz Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 3 | Krościenko ¹² | | | + ⁹ | + ⁹ | + ⁹ | + ⁹ | + | + |
| 4 | Krynica Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 5 | Lubatówka | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 6 | Łomnica Zdrój ¹² | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 7 | Milik ¹² | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 8 | Muszyna | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 9 | Piwniczna Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 10 | Powroźnik | | | | + | + | + | + | + ¹⁰ |
| 11 | Rabe ¹¹ | | | + | + | + | | | |
| 12 | Rymanów Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 13 | Szczawa | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 14 | Szczawnica | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 15 | Szczawnik | | + | + | + | + | + | + ¹⁰ | + ¹⁰ |
| 16 | Tylicz | | | | + | + | + | + | + |
| 17 | Wierchomla Mała i Wielka | + | + | + | + | + | | | |
| 18 | Wysowa | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 19 | Złockie | | + | + | + | + | + | + ¹⁰ | + ¹⁰ |
| 20 | Żegiestów Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| S U D E T Y | | | | | | | | | |
| 21 | Bobrowniki Stare | + | + | | | | | | |
| 22 | Czerniawa Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 23 | Długopole Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 24 | Duszniki Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 25 | Gorzanów | | + | + | + | | | | |
| 26 | Jedlina Zdrój | | | + | + | + | + | + | + |
| 27 | Jeleniów | | + | + | + | + | + | + | + |
| 28 | Kudowa Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 29 | Polanica Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 30 | Rochowice Stare ¹² | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 31 | Szczawina | | | | + | + | + | + | + |
| 32 | Szczawno Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 33 | Świeradów Zdrój | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Razem | | 23 | 27 | 29 | 32 | 31 | 29 | 29 | 29 |

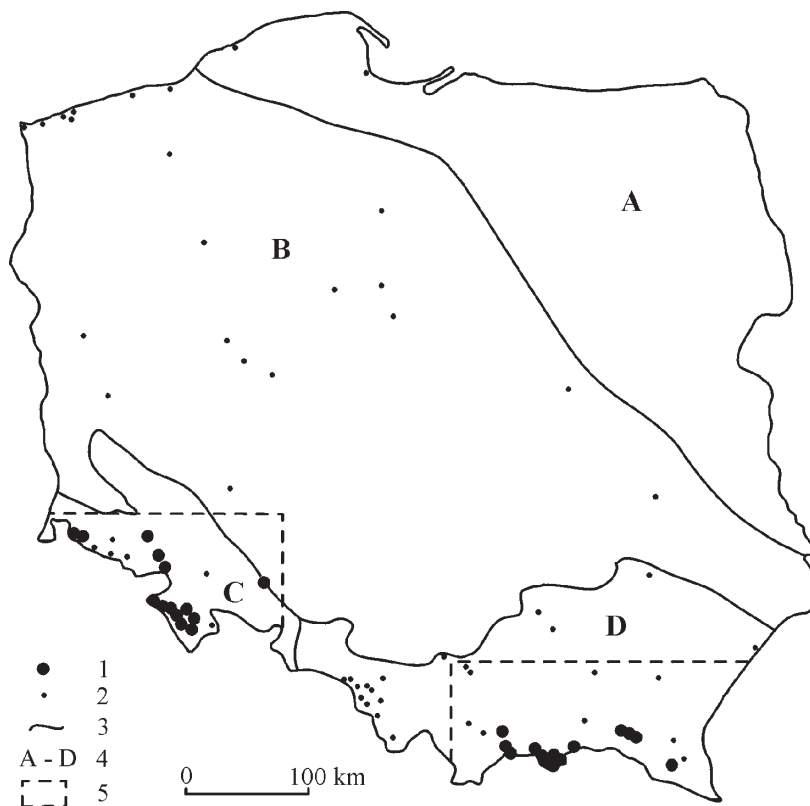
Monitor Polski, Nr: ¹ – 28, ² – 45, ³ – 29, ⁴ – 6, ⁵ – 37, ⁶ – 28; Dziennik Ustaw, Nr: ⁷ – 89, ⁸ – 156; ⁹ – wspólnie ze Szczawnicą; ¹⁰ – wspólnie z Muszyną; ¹¹ – w 1979 r. pod nazwą Karolów; ¹² – kopalina pospolita (w przypadku Krościenka od 2002 r.).

O szczególnym znaczeniu wód leczniczych świadczy fakt, że już w roku 1962 uznano te wody za kopaliny Rozporządzeniem Rady Ministrów w sprawie określenia kopaliny, których wydobywanie podlega prawu górniczemu oraz w sprawie wydobywania kopa-

lin przez posiadacza gruntu na własne potrzeby (Dz. U. Nr 19 poz. 80). Natomiast dotąd nie został uznany za kopalinę dwutlenek węgla.

Znowelizowane prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. z 1994 r., Nr 27 poz. 96 oraz Dz. U. z 2001 r., Nr 110 poz. 1190), dzieli kopaliny na podstawowe oraz pospolite. W przepisach wykonawczych do powyższej ustawy Rozporządzenie Rady Ministrów z 18.12.2001 r. w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych (Dz. U. Nr 156 poz. 1815), określa 60 złóż wód leczniczych, spośród których 25 jest złożami wód zawierających dwutlenek węgla; większość spośród tych wód zalicza się do kopalin podstawowych. W latach 1963-2001 za lecznicze uznawano ciągle lub okresowo szczawy z 33 złóż (tab. 2.2).

Na rys. 2.1 przedstawiono lokalizację poszczególnych złóż wód leczniczych, w szczególności szczaw, na tle prowincji występowania wód mineralnych w Polsce.



Rys. 2.1. Złoża wód leczniczych zawierających CO_2 na tle prowincji wód mineralnych Polski (wg Paczyńskiego i Płochniewskiego, 1996) oraz złóż innych wód leczniczych.

1 – złoża wód zawierających dwutlenek węgla; 2 – złoża innych wód leczniczych; 3 – granice prowincji; 4 – prowincje: A – platformy prekambryjskiej, B – platformy paleozoicznej, C – sudecka, D – karpacka; 5 – obszary szczegółowej przedstawione na rys. 4.2 (Karpaty) i rys. 4.5 (Sudety).

Dwutlenek węgla występujący w wodach leczniczych jest gazem *e n d o g e n i c z n y m*, tworzącym się w głębi ziemi w wyniku procesów *n a t u r a l n y c h*. Biorąc pod uwagę obecność CO₂, za lecznicze uznać można takie wody, które zawierają ten gaz w ilościach powyżej 250 mg/dm³. Noszą one własne nazwy: *s z c z a w a* oraz *w o d a k w a s o w ę g l o w a*.

Dolną graniczną wartość 1000 mg CO₂/dm³ dla szczaw, a także nazwę tych wód, przyjęto w 1956 r. w trakcie obrad II Zjazdu Balneoklimatycznego w Łądku Zdroju, opierając się na ustaleniach Międzynarodowego Kongresu Balneologicznego w Neuheim, który odbył się w 1911 r. Pojęcie „woda kwasowęglowa” wprowadziła dopiero norma BN-74/9560-05, choć było ono używane wcześniej (p. np. Dominikiewicz, 1951).

Po raz pierwszy w literaturze fachowej nazwy „szczawa” użył Zeuschner (1836). Zieleniewski (1895) zaś pisze: „Lud nasz zowie je „*kwaśną wodą*” – nasi Rusini nazywają je „*szczawami*” – Huculi zaś zowią je z węgierska „*burkut*” od wyrazów *bor* = wino, *kut* = źródło”. Od tego rodzaju wody nazwę wzięło szereg miejscowości karpaccich (Szczawa, Szczawnik, Szczawnica), a także sudeckich (Szczawina czy Szczawno Zdrój). W Karpatach wschodnich znajdują się miejscowości Burkut nad Czeremoszem czy Borkut nad Cisą (Szajnocha, 1927).

Niektóre szczawy karpaccie charakteryzują się wysoką mineralizacją (do ok. 30 g/dm³), wśród której znaczącą rolę odgrywa obecność jonu chlorkowego (do 5,9 g/dm³ i do 47% mwał). Wody takie Świdziński (1972) określił nazwą *s z c z a w y c h l o r k o w e*; w przypadku wód krynickich – ze względu na specyficzny skład chemiczny – noszą one własną nazwę – *z u b e r y* (w odróżnieniu od nazwy wód, ujęcia noszą nazwę Zuberów). Nazwy te pochodzą od nazwiska Rudolfa Zuberera (1857-1920), profesora uniwersytetu we Lwowie, geologa i podróżnika, badacza fliszu karpacciego, w szczególności genezy występujących w nim złóż ropy naftowej. Jeden z odwiertów jego projektu ujął w Krynicy Zdroju specyficzne wody mineralne, stąd też pochodzi ich nazwa.

Należy również zwrócić uwagę na nazwy opisujące zjawisko wydobywania się samego dwutlenku węgla na powierzchnię ziemi. W różnych pracach dla jego opisu używa się pojęć „ekshalacje”, „mofety” i „wyziewy”. Ponieważ pochodzenie CO₂ jest różne – juwenilne w Sudetach, a metamorficzne i/lub diagenetyczne w centralnej części polskich Karpat, stąd bardziej prawidłowe będzie generalnie używanie pojęcia „ekshalacji” (z łacińskiego *exhalatio* = wydychanie), ogólnie oznaczającego wydobywanie się gazów i par z głębi Ziemi. Równoważnym dla „ekshalacji” będzie również ogólne pojęcie „wyziewy”. Natomiast pochodzące z języka włoskiego pojęcie „mofeta” związane jest wyłącznie ze zjawiskami wulkanicznymi bądź postwulkanicznymi; w Polsce może być więc ono stosowane jedynie w przypadku ekshalacji sudeckich.

W końcu należy zaznaczyć, że dla związku chemicznego CO₂ zalecaną przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) nazwą jest **ditlenek węgla**; nazwa „dwutlenek węgla” jest jednak nadal dopuszczalną nazwą zwyczajową (Kalembiewicz i in., 1998).

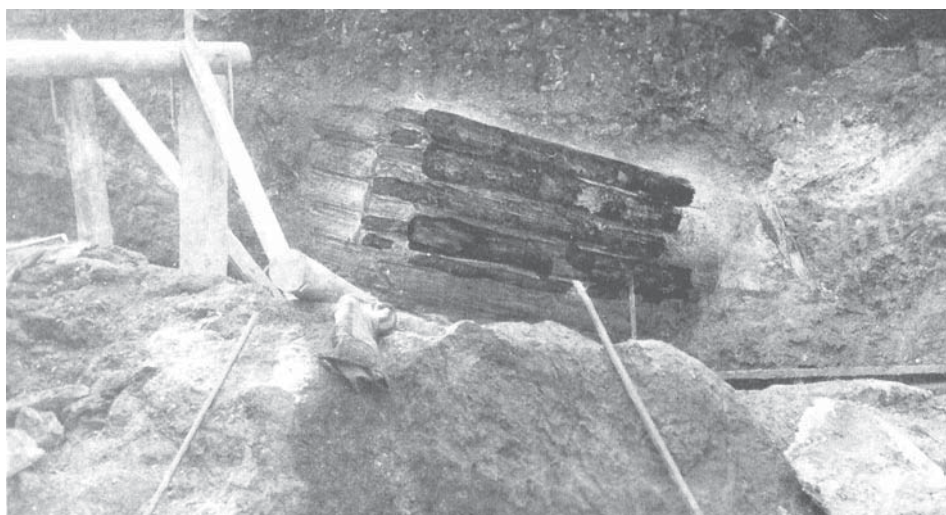
Nazwa i synonimy dwutlenku węgla w różnych językach brzmią następująco:

- polskie – dwutlenek węgla, ditlenek węgla, bezwodnik węglowy oraz suchy lód (w przypadku stanu stałego),
- angielskie – carbon dioxide, dioxide of carbon, carbonic anhydride, dry ice,
- francuskie – acide carbonique, bioxyde de carbone, anhydride carbonique, carbo-glace,

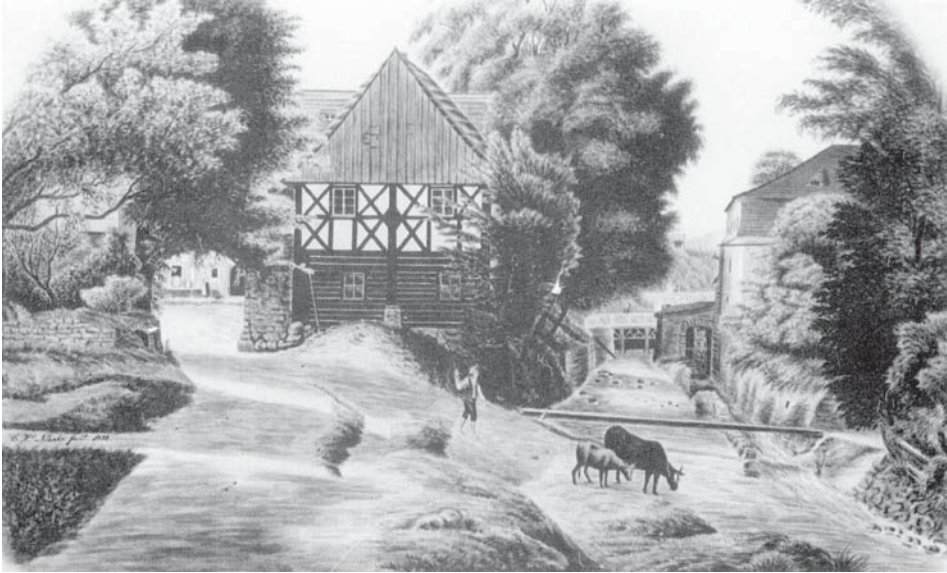
- niemieckie – Kohlendioxide, Kohlensäure, Kohlensäureanhydrid, Kohlensäureschnee, Trockeneis,
rosyjskie – двуокись углерода, угольный ангидрид, углекислый газ, сухой лёд.

2.2. PRZEGLĄD DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ

Zainteresowanie wodami zawierającymi dwutlenek węgla wykazywano już w czasach starożytnych. Najstarsze ślady wykorzystania takich wód z obecnego obszaru Polski napotkano w Szczawnie Zdroju; z II-I w. p.n.e. pochodzą odkryte tu na początku XX w. drewniane ujęcia źródeł (rys. 2.2) oraz różne przedmioty (Geschwendt, 1939). Szczawna dotyczy również pierwszy zapis znany z Księgi Henrykowskiej, w której w 1221 r. podano nazwę miejscowości – Salzborn (Grodecki, 1949). W XIV w. pojęcia wód „Na Szczawie” używał J. Długosz (Chrząstowski, Węclawik, 1992), a szczawny na swej sławnej uczcie podawał M. Wierzynek (Biernacki, 1972). Z XIV-XVI w. znane są zapisy w dokumentach dotyczące wód Starego Zdroju (1357), Starych Rochowic (1401), Dusznik Zdroju (1408), Długopola Zdroju (1531), Świeradowa Zdroju (1572) i Kudowy Zdroju (1587) (Ciężkowski, 2000; i in.). Pierwsza informacja drukowana o wodach zawierających dwutlenek węgla pochodzi z końca XVI w.; o wodach Iwonicza wspominał w swej pracy z 1578 r. W. Oczko, a J. Soschinius (Soszyński) opisał te wody w rozprawie z 1597 r. (Szmytówna, 1970a). Z początku XVII w. pochodzą prace wymieniające szczawny Sudetów (Schwenckfeldt, 1600) i w szczególności szczawny Ziemi Kłodzkiej (Aelurius, 1625) oraz praca szerzej omawiająca szczawny wówczas polskich Drużbaków w Karpatach (Petrycy, 1635; ob. Vyšné Ružbachy, Słowacja).



Rys. 2.2. Najstarsze w kraju prehistoryczne ujęcie szczaw (studnia z belek) Źródła Głównego (Oberbrunnen) w Szczawnie Zdroju. Zdjęcie wykonane w trakcie prac nad nowymi ujęciami źródeł w latach 1909-12 (ze zbiorów Uzdrowiska Szczawno-Jedlina S.A.).



Rys. 2.3. Podstawową rolę w odkryciu niektórych wypływów szczaw Szczawna Zdroju i Rymonowa Zdroju odegrały zwierzęta. Na obrazie E. W. Nieckiego z 1838 krowy szczawieńskiego młynarza piją wodę z potoku w stałym miejscu; obecnie znajduje się tu źródło „Młynarz” (ze zbiorów Uzdrowiska Szczawno-Jedlina S.A.).

Pierwsze oznaczenie zawartości dwutlenku węgla w szczawach karpackich wykonał w 1794 lub 1795 r. Hacquet (1796) w wodzie z obecnego Zdroju Głównego w Krynicy Zdroju. Pierwsze oznaczenia w szczawach sudeckich pochodzą z tego samego okresu – w 1794 r. F. S. Kreissler ilościowo określił zawartość CO_2 w wodzie z Kudowy Zdroju (Mogalla, 1799), zaś w 1795 r. Tschörtner w wodzie ze Świeradowa Zdroju (Systematische ..., 1798).



Wiek XIX przynosi coraz większą liczbę prac o wodach zgasowanych. O szczawach karpackich wspomina Staszic (1815). Zeuschner (1836) (rys. 2.4) jako pierwszy zinwentaryzował w Karpatach aż 80 wypływów takich wód, a także po raz pierwszy opisał istnienie suchych ekshalacji dwutlenku węgla w Krynicy Zdroju i Wyśnych Rużbachach. Wraz z wynikami coraz liczniejszych analiz chemicznych wód podawać zaczęto także zawartość w nich dwutlenku węgla, a w II połowie XIX w. rozpoczęto wy-

Rys. 2.4. Ludwik Zejszner (Zeuschner; 1805-1871), profesor Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie i Akademii Medyczo-Chirurgicznej w Warszawie, autor pierwszej inwentaryzacji szczaw i ekshalacji CO_2 w Karpatach (ze zbiorów Instytutu Nauk Geologicznych UJ).

konywanie analiz składu samego gazu szczaw (np. Aleksandrowicz, 1858, 1866; i in.). Ogólnie szczawy karpackie omówione zostały przez Szajnochę (1891), a szczególną uwagę poświęcił on szczawom Karpat wschodnich (1927).

Suche ekshalacje dwutlenku węgla stały się przedmiotem zainteresowań naukowych znacznie później niż szczawy, chociaż z racji swych uciążliwości musiały być od dawna znane mieszkańcom rejonu ich występowania. Istnieją tylko pojedyncze analizy składu takich gazów. Najstarszą jest analiza z wyziewów w Tyliczu, wykonana w 1881 r. przez Krzyżanowskiego (1882). Karpackie ekshalacje CO₂ stały się przedmiotem dwu prac z lat poprzedzających II wojnę światową (Gadomski, 1934; Świdziński, 1939); według drugiego z wymienionych autorów, prace kartograficzne jego i L. Watychy wykonane w rejonie Krynicy i Muszyny w 1938 r. doprowadziły do „odkrycia geologicznego” najbardziej znanej obecnie ekshalacje w Żłockiem (Świdziński, 1965).

Po ostatniej wojnie badania szczaw w całej Polsce prowadzić zaczęło laboratorium balneochemiczne w Szczawnie Zdroju. Laboratorium to, działające od początku XX w. i obsługujące uzdrowiska wschodnioniemieckie, już w okresie II wojny światowej wykonywało badania wód karpackich (p. np. Dominikiewicz, 1951). Powstały wkrótce na bazie tego laboratorium branżowy zakład badawczy, po kilku przekształceniach przyjął nazwę Przedsiębiorstwo Państwowe „Obsługa Techniczna Uzdrowisk” (PP OTU), a potem – istniejącego do dziś – Biura Projektów i Usług Technicznych Branży Uzdrowskiej „Balneoprojekt”. Obok niezależnie powstałej dokumentacji szczaw Krynicy Zdroju wykonanej w 1953 r. w AGH w Krakowie (Świdziński, 1953), w przedsiębiorstwie tym w tym samym roku powstała dokumentacja szczaw Szczawna Zdroju (Madeyski, 1953). Rozpoczęto powszechną inwentaryzację ujęć. W latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX w. powstały tu prawie wszystkie dokumentacje zasobowe szczaw polskich uzdrowisk (w większości wraz z autorami wymienionych poniżej; ich pełny wykaz znaleźć można np. w pracy Kucharskiego, 1995).

O ile w pierwszym okresie powojennym w rozwiązywaniu problemów gospodarki wodami zgazowanymi CO₂ korzystano z doświadczeń specjalistów wywodzących się z górnictwa nafty i gazu (np. Konferencja, 1955; Strzelbicki, 1956), to z czasem zaczęły zagadnieniami tymi zajmować się – oprócz wiodącego w tym zakresie PP OTU – także inne ośrodki. W początkach lat sześćdziesiątych w Zakładzie Kartowania Geologicznego, późniejszej Katedrze Geologii Akademii Górniczo-Hutniczej, wokół prof. H. Świdzińskiego (rys. 2.5) skupił się zespół pracowników podejmujący problematykę szczaw karpackich (K. Bogacz, J. Chrzastowski, H. Ostrowicka, S. Węclawik i in.). Od 1956 r. rozpoczyna współpracę z uzdrowiskami W. Duliński (rys. 2.6) z ów-



Rys. 2.5. Henryk Świdziński (1904-1969), profesor Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, autor podstawowych publikacji o szczawach i dwutlenku węgla (wg Świdzińskiego, 1972).



Rys. 2.6. Władysław Duliński, profesor Akademii Górniczej w Krakowie, twórca podstaw eksploatacji polskich nagazowanych wód leczniczych, prezentuje mechanizm samoczynnej eksploatacji szczawy z odwiertu nr 14 (Mieczysław) w Krynicy Zdroju; jest to pierwszy w ten sposób wzbudzony odwiert w Polsce. Za nim stoją od lewej prof. Stanisław Witczak, dr Marek Duliński i mgr inż. Bogusław Porwisz (1997 r., fot. Wojciech Ciężkowski).

czesnego Wydziału Wiertniczo-Naftowego AGH, tworząc podstawy eksploatacji polskich zgazowanych wód leczniczych. Zagadnienia takich wód wchodziły także w zakres działalności Zakładu Techniki i Geologii Uzdrowiskowej (potem Zakład Balneotechniki) Instytutu Balneoklimatycznego, późniejszego Instytutu Medycyny Uzdrowiskowej (lata 1964-93; J. Dowgiałło, J. Kulikowska, A. Madeyski, A. Pilich, J. Walczak, i in. Patrz m.in. Madeyski, 1972). Z ważniejszych instytucji problematyką szczaw i dwutlenku węgla zajmowali się lub zajmują nadal także pracownicy Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Państwowego Instytutu Geologicznego, Polskiej Akademii Nauk, Przedsiębiorstwa Geologicznego w Krakowie, Uniwersytetu Warszawskiego, Uniwersytetu Wrocławskiego i in. W latach siedemdziesiątych prace takie podjęto także w Politechnice Wrocławskiej; od 1998 r. działa tu Zakład Geologii i Wód Mineralnych. Szczególną rolę w rozpoznaniu i ochronie szczaw odgrywają geolodzy z poszczególnych Uzdrowiskowych Zakładów Górniczych; ich systematyczną pracę ocenili Dowgiałło i Kulikowska (1972).

W literaturze polskiej problematyka hydrogeologii szczaw nie doczekała się monograficznego opracowania. Podstawy ich balneochemii przedstawiła Szmytówna (1970b), podstawy balneogeologii przedstawił Dowgiałło (1969a), a balneotechniki Madeyski (1958, 1979), Rokosz (1961), i in.

Zagadnienia związane ze szczawami oraz ze współwystępującym z nimi dwutlenkiem węgla można podzielić na kilka grup, przy czym przy ich omawianiu wymieniono tylko podstawowe (najnowsze lub najważniejsze) prace:

1. dokumentowanie zasobów eksploacyjnych szczaw stanowi najszerszy zakres wykonanych prac. Wymienić tu należy dokumentacje ujęć poszczególnych miejscowości k a r p a c k i c h – Andrzejówka (Kurdziel, 2001), Iwonicz Zdrój i Lubatówka (Rosińska, 1967; Sokołowski i Szarszewska, 1985), Krościenko (Józefko, 1997; Sokołowski, 1971), Krynica Zdrój (Ciężkowski i in., 1999a; Szarszewska, 1973; i in.), Leluchów (Józefko i Operacz, 2000), Łomnica (Książopolski, 1970), Milik (Sokołowski, 1974), Muszyna (Józefko i Operacz, 2001b, 2002; Radwan i in., 2000; Sławiński i Sokołowski, 1967), Piwniczna Zdrój (Porwisz, 2000), Powroźnik (Kurdziel, 1999; Radwan, 1976; Radwan i in., 2001), Rabe (Poprawa, 1970), Rymanów Zdrój (Poprawa i Morgiel, 1977; Sokołowski, 1984), Szczawa (Rosińska, 1983), Szczawnica (Józefko, 1997; Krzywina, 1975), Tylicz (Cisek i in., 1998; Węclawik i Chrzastowski, 1967), Wierchomla (Książopolski, 1971), Wysowa (Dulski i Piecuch, 1994), Złockie (Józefko i Operacz, 2001a; Rosińska, 1974, 1978), Żegiestów Zdrój (Sławiński i Sokołowski, 1968), s u d e c k i c h – Czerniawa Zdrój (Fistek, 1973), Długopole Zdrój (Fistek, 1960), Duszniki Zdrój (J. Fistek i A. Fistek, 1998), Gorzanów (Biel i in., 1967; Grześkowiak i in., 1994; Szarszewska, 1974), Kudowa Zdrój i Jeleniów (Teşiorowska i Fistek, 1971), Polanica Zdrój (Fistek, 1966), Stare Rochowice (Fistek i Szarszewska, 1969), Szczawina (Fistek, 1974), Szczawno Zdrój (Fistek i Teşiorowska, 1969), Świeradów Zdrój (Fistek i Iwanowski, 1969; Fistek, 1975b) oraz b l o k u p r z e d s u d e c k i e g o – Grabin (Czerski i in., 1990).

2. dokumentowanie zasobów eksploacyjnych dwutlenku węgla dotyczy tylko trzech miejscowości, w których CO₂ był traktowany jako kopalina towarzysząca przy dokumentowaniu zasobów szczaw – Duszniki Zdrój (J. Fistek i A. Fistek, 1998), Grabin (Czerski i in., 1990) i Krynica Zdrój (Ciężkowski i in., 1999a). Należy tu zaznaczyć, że już w 1974 r. po raz pierwszy w decyzji Komisji Dokumentacji Hydrogeologicznych zostały zatwierdzone zasoby eksploacyjne dwutlenku węgla dla ujęć B-1 i B-4 w Dusznikach Zdroju na podstawie dokumentacji Teşiorowskiej i Fistka (1972). We wszystkich przypadkach wykorzystywane tu były efekty prac W. Dulińskiego.

3. dokumentowanie zasobów dyspozycyjnych szczaw miało dotąd miejsce w Polsce tylko w dwóch rejonach – Krościenka i Szczawnicy (Józefko, 1997) oraz obszaru gmin uzdrowiskowych Krynica Zdrój, Muszyna i Piwniczna Zdrój (Poprawski i in., 1997); w drugim z przypadków zasoby dyspozycyjne szczaw uszczegółowione zostały wkrótce dla zlewni samej Krynicy (Ciężkowski i in., 1999a).

4. podstawy teoretyczne eksploatacji wód z dwutlenkiem węgla opracowane zostały w licznych pracach W. Dulińskiego, a także C. Ropy i in. (Duliński, 1968; Duliński i Kornacka, 1968), Duliński i Kraszewska-Ropa, 1978, 1983, 1984, 1985; Reško i Duliński, 1974; Ropa, Duliński, Biber, 1978; i in.).

W ramach wykonywania powyższych opracowań, a także niezależnie, realizowanych było szereg prac i badań, które mają duże znaczenie w rozpoznaniu składu, genezy i krążenia szczaw oraz dwutlenku węgla, a także w prowadzeniu ich prawidłowej eksploatacji i ochrony.

5. badania zawartości dwutlenku węgla w szczawach prowadzone są w ramach pomiarów stacjonarnych (przy użyciu aparatu Karat) przez pracowników Uzdrowiskowych

Zakładów Górniczych. W poszczególnych miejscowościach znajdują się olbrzymie ilości takich danych z okresu kilkudziesięciu lat. Zawartość CO₂ wraz z całym składem chemicznym szczaw badane są raz w roku lub raz na dwa lata przez specjalistyczne laboratoria. Od okresu powojennego badania takie wykonywało obecne Laboratorium Balneochemiczne i Mikrobiologiczne Biura Projektów i Usług Technicznych Branży Uzdrawiskowej „Balneoprojekt” w Szczawnie Zdroju i w Warszawie, a od początku lat dziewięćdziesiątych część szczaw karpaccich badana jest przez laboratorium Pracowni Udostępniania i Ochrony Wód Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Częściowe zestawienia analiz fizyko-chemicznych szczaw zostały opublikowane (Dominikiewicz, 1951; Fistek, 1977; Goebel, 1963; Jarocka, 1970, 1976; i in.).

6. badania złożowe wykonywane w odwiertach ujmujących wody zgazowane miały na celu określenie możliwości samoczynnej eksploatacji wód oraz jej optymalizację; ich metodykę podał w swych pracach W. Duliński (Duliński, 1968; Reško i Duliński, 1974; i in.). Badania takie, projektowane i konsultowane w większości przez W. Dulińskiego, przeprowadzone były m.in. w Czerniawie Zdroju (Rafalski Z., 1973a, 1974), Dusznikach Zdroju (Duliński i in., 1979, 1986; Rafalski, 1971, 1993), Grabinie (Czerski i in., 1990), Krynicy Zdroju (Bąk i in., 1997; Ciężkowski i in., 1999a; Duliński i Rodziewicz, 1979; Duliński i Ropa, 1991b, 1994a, 1994b, 1996; Duliński i in., 1992, 1993, 1995, 1999; Reško i in., 1980; Ropa i Duliński, 1999, 2001; i in.), Kudowie Zdroju (Duliński i in., 1983; Rafalski, 1977), Muszynie (Duliński i Ropa, 1980, 1981), Polanicy Zdroju (Rafalski, 1975, 1980), Rymanowie Zdroju (Rafalski, 1978, 1986), Szczawnie Zdroju (Rafalski i Starzyńska, 1977), Świeradowie Zdroju (Rafalski, 1973b), Wysowej (Biber, 1977) i Złockiem (Duliński, 1978; Duliński i Ropa, 1980, 1984; Józefko i Operacz, 2001a).

7. zdjęcia zawartości dwutlenku węgla w powietrzu podglebowym wykonano w wielu miejscowościach w celu uściślenia przebiegu stref zasilania CO₂, często w celu lokalizacji nowych odwiertów. Zdjęcia takie wykonano w Dusznikach Zdroju (Teşiorowska i Fistek, 1972), Krościenku i Szczawnicy (Józefko, 1997) oraz w centrum Szczawnicy (Birkenmajer i in., 1968), Krynicy Zdroju (Ciężkowski i in., 1999a; Ciężkowski i in., 1999b, Duliński i Ropa, 1990; i in.), Kudowie Zdroju (Teşiorowska i Fistek, 1971), Muszynie (Bielec i Józefko, 1999; Operacz i Józefko, 1999a), Szczawie (Cabala i in., 1978; Józefko i in., 1999), Szczawnie Zdroju, Szczawniku (Operacz i Józefko, 1999b), Tyliczu (Ciężkowski i in., 1999b; Cisek, 1998), Złockiem (Bogacz i in., 1962; Szura i Lenk, 1962) i Żegiestowie (Operacz i Józefko, 1999c). Zdjęcia CO₂ wykonane zostały także w Nowej Bystrzycy i w Starym Wielisławiu na Ziemi Kłodzkiej. Za szczególne trzeba uznać zdjęcie gazometryczne wykonane w ramach opracowania Cabali i in. (1978) (p. również Oszczypko i in., 1982), obejmujące obszar od Żegiestowa po Tylicz oraz obszar Szczawy, w ramach którego wykonano w sumie aż 365 analiz chemicznych gazów pobranych z płytkich sond.

8. badania izotopowe węgla w dwutlenku węgla mają znaczenie przy określeniu genezy tego gazu. Pierwsze prace z tego zakresu pochodzą z początku lat siedemdziesiątych XX w. (np. Dowgiałło i in., 1973). Przegląd badań dla szczaw karpaccich i sudectkich znaleźć można w pracach Dowgiałły (1978a i 1978b), Leśniaka (1985), Lisa i Hałasa (1980), Zuber (1987) i ostatnio M. Dulińskiego (1999, oraz rozdział w dokumentacji Ciężkowskiego i in., 1999a).

9. Nie można pominąć także ostatnich działań w zakresie objęcia ochroną (jako pomniki przyrody) suchych ekshalacji CO₂ oraz źródeł szczaw w Karpatach (J. Rajchel i in., 1999; L. Rajchel i J. Rajchel, 1999, 2000) i w Sudetach (Ciężkowski, 2001).

Wyniki wielu z powyższych badań dwutlenku węgla i szczaw zostały ujęte w regionalnych opracowaniach o charakterze monograficznym. Opracowania takie objęły np. szczawy Karpat (Chrzastowski i Węclawik, 1992; Chrzastowski i in., 1991; Cisek i in., 2000; Poprawa i in., 1990; Skrzypczak, 1998; Świdziński, 1965; Węclawik, 1966; i in.), a także Sudetów (Ciężkowski, 1990; Fistek, 1979) i szczegółowej szczawy Kotliny Kłodzkiej i Gór Bystrzyckich (Fistek, 1977) oraz Gór Izerskich (Ciężkowski, 1983). Ogólny przegląd polskich szczaw przedstawili Dowgiałło (1969b), Paczyński i Płochniewski (1996) i in.

Warto wspomnieć, że w ostatnich latach badania endogenicznego dwutlenku węgla prowadzono w kraju także na obszarze niecki wałbrzyskiej, gdzie podnoszące się zwierciadło wód podziemnych zatapiających kopalń węgla kamiennego powoduje pojawianie się ekshalacji tego gazu (Kotarba i Rice, 2001; Kotarba i in., 2001); badania te nie objęły jednak sąsiednich uzdrowisk – Szczawna Zdroju i Jedliny Zdroju.

Na zakończenie należy zauważyć, że szczawy i dwutlenek węgla oraz zagadnienia z nimi związane były przedmiotem szeregu prac doktorskich (Biber, 1977; Fistek, 1970 – opublikowana w 1977; Kielczawa, 2001; Kozłowski, 1999; Leśniak, 1979 – opublikowana w 1980; Liber-Madziarz, 2001; Reško, 1977; Rodziewicz, 1976), a także habilitacyjnych (Ciężkowski, 1990; Duliński, 1968; Grochmalicka, 1967; Leśniak 1999). Z zakresu tego powstało również kilkadziesiąt prac dyplomowych (magisterskich, inżynierskich i licencjackich) głównie w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, w Politechnice Wrocławskiej oraz w Uniwersytetach Warszawskim i Wrocławskim.

3. DWUTLENEK WĘGLA – WŁAŚCIWOŚCI, ŹRÓDŁA, WYKORZYSTANIE

3.1. PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI

Dwutlenek węgla jest jednym z gazów atmosfery ziemskiej występujący przy powierzchni Ziemi w stężeniu ok. 0,037% obj. W stanie gazowym dwutlenek węgla jest bezbarwny, prawie bezwonny ma orzeźwiający, lekko kwaskowaty smak. Dwutlenek węgla jest gazem nietoksycznym. Duże ilości dwutlenku węgla dostają się do atmosfery w wyniku spalania produktów ropopochodnych, gazu ziemnego, węgla, prażenia wapieni itd.

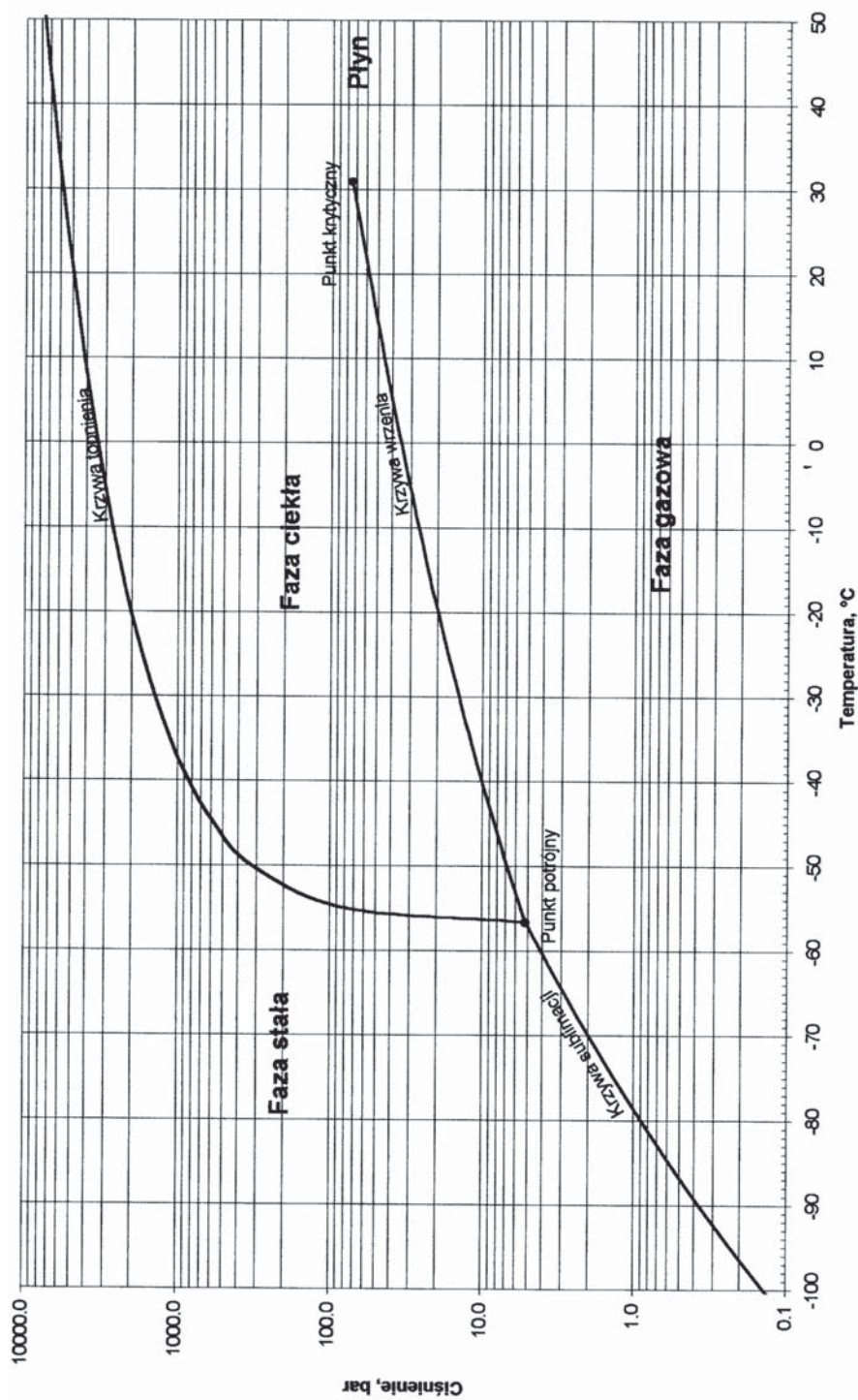
Cząsteczka dwutlenku węgla składa się z dwóch atomów tlenu i jednego atomu węgla. Wzór strukturalny przedstawia się $O = C = O$. Masa cząsteczki wynosi $73 \cdot 10^{-27}$ kg, natomiast masa atomowa 44,011 u (wg PN-EN 936: 2000). Cząsteczka jest apolarna, a jej ładunek jest rozmieszczony wzdłuż linii prostej.

CO_2 może występować w trzech stanach skupienia – stałym, ciekłym i gazowym. W stanie stałym ma budowę krystaliczną. Pozostawanie CO_2 w określonym stanie skupienia jest uzależnione od temperatury i ciśnienia, co przedstawia diagram fazowy zamieszczony na rys. 3.1. Występują tu trzy krzywe współistnienia dwóch faz, tzn. krzywe, dla których poszczególne fazy mogą występować w dowolnej proporcji i będzie zachowana między nimi równowaga. Są to:

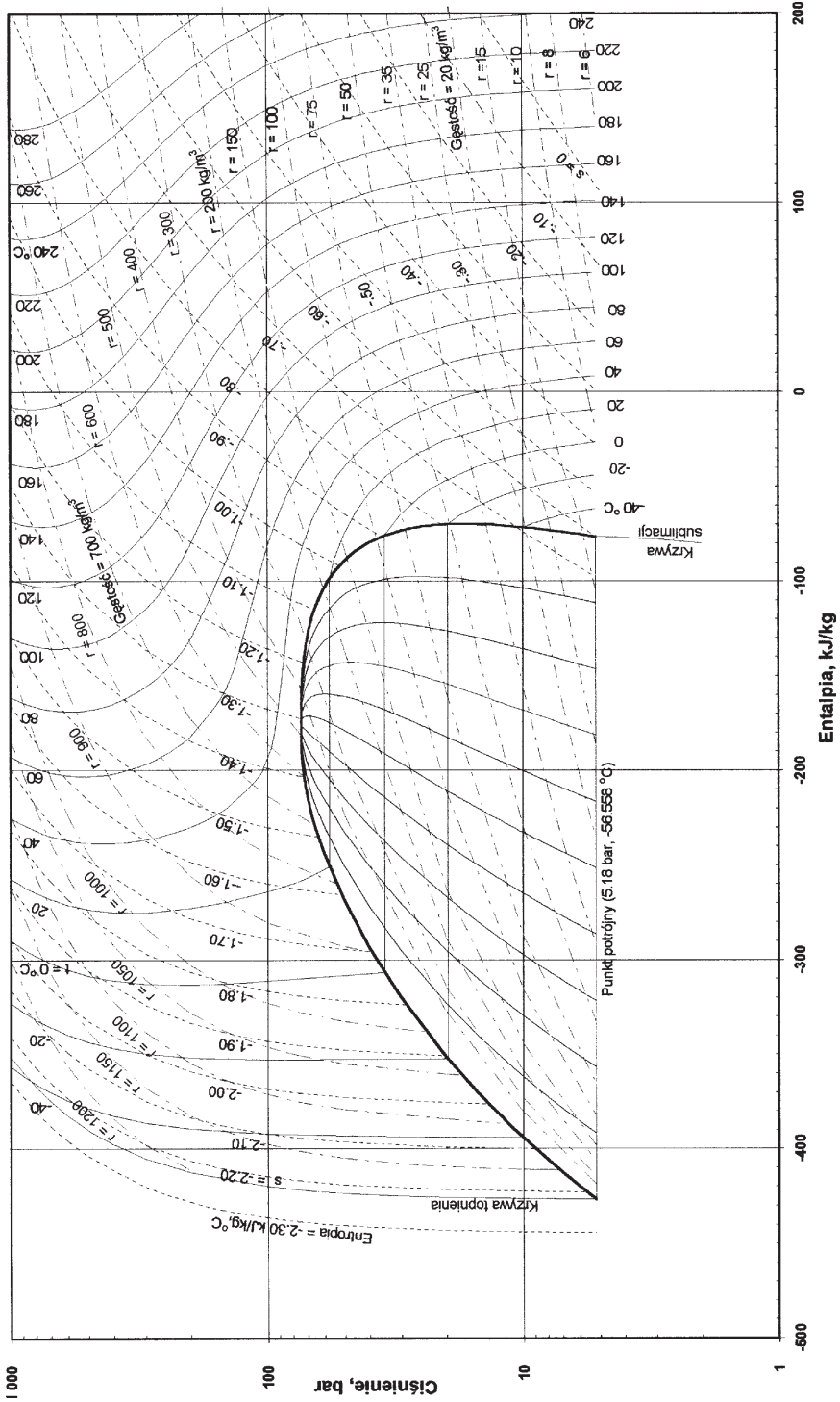
- krzywa topnienia (współistnienie fazy stałej i ciekłej),
- krzywa wrzenia (współistnienie fazy ciekłej i gazowej),
- krzywa sublimacji (współistnienie fazy stałej i gazowej).

Punkt, w którym przecinają się wspomniane krzywe, jest punktem potrójnym, w którym współistnieją wszystkie trzy fazy. Temperatura punktu potrójnego wynosi 216,5 K ($-56,6^\circ C$), a ciśnienie 0,518 MPa (5,18 bar).

Ponadto, na rysunku 3.1 zaznaczono punkt krytyczny. Parametry punktu krytycznego wynoszą: temperatura 304,15 K ($31,0^\circ C$), ciśnienie 7,38 MPa, gęstość 468 kg/m^3 . W temperaturach wyższych od temperatury krytycznej zanika różnica między cieczą i gazem, istnieje tylko jedna faza nazywana płynem. Pod ciśnieniem normalnym, tj. 101,325 kPa i w temperaturze poniżej 194,6 K ($-78,5^\circ C$) CO_2 występuje w stanie stałym. Przy zwiększeniu temperatury następuje bezpośrednie przejście ze stanu stałego do gazowego (sublimacja). Przejście ze stanu stałego lub ciekłego do gazowego jest pro-



Rys. 3.1. Diagram fazowy P-T dla dwutlenku węgla (wg Chemicalogic Corporation using co2Tab, <http://www.chemicalogic.com/co2tab>).



Rys. 3.2. Diagram ciśnienie-entalpia dla dwutlenku węgla (wg Chemicalogic Corporation using co2Tab, <http://www.chemicalogic.com/co2tab>).

cesem endotermicznym. Charakterystykę właściwości termodynamicznych CO₂ przedstawiono na rys. 3.2, a szczegółowe dane dla krzywej wrzenia i sublimacji zestawiono w tab. 3.1.

Tabela 3.1. Właściwości termodynamiczne dwutlenku węgla dla krzywej wrzenia A) i krzywej sublimacji B) (Fahrerband Kohlensäure-Industrie e.V., 1984).

A) KRZYWA WRZENIA

| T [C] | T [K] | P [bar] | Gęstość [kg/m ³] | | Entalpia [kJ/kg] | | Ciepło parowania [kJ/kg] | Entropia [kJ/(kg K)] | |
|---------|--------|---------|------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|----------------------|-------------------|
| | | | ρ _{ciek.} | ρ _{gaz.} | H _{ciek.} | H _{gaz.} | | s _{ciek.} | s _{gaz.} |
| +31,0 | 304,15 | 73,83 | 466,0 | 466,0 | 558,94 | 558,94 | 0 | 4,6365 | 4,6465 |
| +30 | 303,15 | 71,92 | 596,4 | 334,4 | 527,12 | 590,13 | 63,01 | 4,5444 | 4,7524 |
| +25 | 298,15 | 64,32 | 705,8 | 240,0 | 497,39 | 616,84 | 119,45 | 4,4497 | 4,8504 |
| +20 | 293,15 | 57,33 | 770,7 | 190,2 | 477,30 | 632,63 | 155,33 | 4,3827 | 4,9128 |
| +15 | 288,15 | 50,93 | 817,9 | 158,0 | 460,97 | 641,29 | 180,32 | 4,3292 | 4,9551 |
| +10 | 283,15 | 45,06 | 858,0 | 133,0 | 445,89 | 647,24 | 201,35 | 4,2781 | 4,9894 |
| +5 | 278,15 | 39,72 | 893,1 | 113,0 | 431,66 | 650,84 | 219,18 | 4,2300 | 5,0179 |
| 0 | 273,15 | 34,85 | 924,8 | 96,3 | 418,68 | 653,69 | 235,01 | 4,1868* | 5,0472 |
| -5 | 268,15 | 30,45 | 953,8 | 82,4 | 405,74 | 654,86 | 249,12 | 3,9314 | 5,0698 |
| -10 | 263,15 | 26,47 | 980,8 | 70,5 | 393,94 | 655,65 | 261,71 | 4,0976 | 5,0924 |
| -15 | 258,15 | 22,89 | 1006,1 | 60,2 | 382,84 | 656,07 | 273,23 | 4,0570 | 5,1154 |
| -20 | 253,15 | 19,67 | 1029,9 | 51,4 | 372,33 | 656,36 | 284,03 | 4,0168 | 5,1380 |
| -25 | 248,15 | 16,81 | 1052,6 | 43,8 | 362,28 | 655,95 | 293,67 | 3,9779 | 5,1615 |
| -30 | 243,15 | 14,27 | 1074,2 | 37,0 | 352,49 | 655,49 | 303,00 | 3,9389 | 5,1854 |
| -35 | 238,15 | 12,02 | 1094,9 | 31,2 | 342,82 | 654,77 | 311,95 | 3,8996 | 5,2096 |
| -40 | 233,15 | 10,05 | 1115,0 | 26,2 | 333,23 | 653,62 | 320,62 | 3,8594 | 5,2348 |
| -45 | 228,15 | 8,33 | 1134,5 | 21,8 | 323,64 | 652,68 | 329,04 | 3,8184 | 5,2607 |
| -50 | 223,15 | 6,84 | 1153,5 | 18,1 | 314,05 | 651,34 | 337,29 | 3,7765 | 5,2883 |
| -55 | 218,15 | 5,55 | 1172,1 | 14,8 | 304,46 | 649,88 | 345,42 | 3,7334 | 5,3172 |
| -56,6 | 216,55 | 5,18 | 1177,9 | 13,8 | 301,32 | 649,33 | 348,01 | 3,7205 | |

* przy 0 • C • ciek. = 418,68 kJ/kg = 100 kcal/kg i s_{ciek.} = 4,1868 kJ/(kg K) = 1 kcal/(kg K)

B) KRZYWA SUBLIMACJI

| T [C] | T [K] | P [bar] | Gęstość [kg/m ³] | | Entalpia [kJ/kg] | | Ciepło sublimacji [kJ/kg] | Entropia [kJ/(kg K)] | |
|---------|--------|---------|------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------------------------|----------------------|-------------------|
| | | | ρ _{stal.} | ρ _{gaz.} | H _{stal.} | H _{gaz.} | | S _{stal.} | s _{gaz.} |
| -56,6 | 216,55 | 5,18 | 1512,4 | 13,84 | 105,55 | 649,33 | 543,78 | 2,8156 | 5,3273 |
| -60 | 213,15 | 4,10 | 1521,9 | 10,97 | 99,27 | 649,21 | 549,94 | 2,7863 | 5,3671 |
| -65 | 208,15 | 2,87 | 1534,6 | 7,74 | 89,97 | 648,41 | 558,44 | 2,7428 | 5,4261 |
| -70 | 203,15 | 1,98 | 1546,1 | 5,39 | 82,02 | 646,94 | 564,92 | 2,7043 | 5,4860 |
| -75 | 198,15 | 1,34 | 1556,5 | 3,71 | 75,07 | 645,02 | 569,95 | 2,6695 | 5,5467 |
| -78,9 | 194,25 | 0,98 | 1564,0 | 2,74 | 70,05 | 643,18 | 573,13 | 2,6435 | 5,5948 |
| -80 | 193,15 | 0,896 | 1566,1 | 2,51 | 68,71 | 642,63 | 573,92 | 2,6373 | 5,6095 |
| -85 | 188,15 | 0,584 | 1574,8 | 1,672 | 62,72 | 639,99 | 577,27 | 2,6059 | 5,6748 |
| -90 | 183,15 | 0,372 | 1582,2 | 1,087 | 56,90 | 637,06 | 580,16 | 2,5749 | 5,7435 |
| -95 | 178,15 | 0,231 | 1588,9 | 0,693 | 51,20 | 633,97 | 582,77 | 2,5431 | 5,8150 |
| -100 | 175,15 | 0,139 | 1595,2 | 0,428 | 45,55 | 630,74 | 585,19 | 2,5104 | 5,8908 |

W zależności od stanu skupienia, ciśnienia i temperatury zmienia się gęstość dwutlenku węgla (tab. 3.2). W warunkach normalnych, tj. w temperaturze 273,15 K (0° C) i pod ciśnieniem 101,325 kPa, wynosi ona 1,9768 kg/m³, a objętość molowa $V_{mn} = 22,263 \text{ dm}^3/\text{mol}$. CO₂ jest gazem 1,529 razy cięższym od powietrza atmosferycznego.

Tab. 3.2. Gęstość dwutlenku węgla [kg/m^3] (Fahrerband Kohlensaure-Industrie e.V., 1984).

| Ciśnienie [bar] | Temperatura [K] | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|-----------------------|---------|----------|----------|----------|--|--|
| | 223,15 | 233,15 | 243,15 | 253,15 | 263,15 | 273,15 | 283,15 | 293,15 | 303,15 | 313,15 | 323,15 | 333,15 | 343,15 | 353,15 | | |
| 1 | 2,403 | 2,296 | 2,198 | 2,109 | 2,026 | 1,977 | 1,880 | 1,815 | 1,754 | 1,697 | 1,644 | 1,594 | 1,5474 | 1,5031 | | |
| 2 | 4,873 | 4,646 | 4,442 | 4,255 | 4,085 | 3,928 | 3,784 | 3,650 | 3,525 | 3,409 | 3,301 | 3,200 | 3,1047 | 3,0150 | | |
| 3 | 7,414 | 7,055 | 6,733 | 6,442 | 6,177 | 5,934 | 5,711 | 5,505 | 5,314 | 5,137 | 4,971 | 4,817 | 4,6719 | 4,5355 | | |
| 4 | 10,034 | 9,526 | 9,075 | 8,669 | 8,303 | 7,969 | 7,663 | 7,381 | 7,121 | 6,880 | 6,655 | 6,445 | 6,2493 | 6,0650 | | |
| 5 | 12,759 | 12,064 | 11,470 | 10,941 | 10,465 | 10,033 | 9,640 | 9,279 | 8,946 | 8,638 | 8,352 | 8,086 | 7,8369 | 7,6034 | | |
| 6 | 15,538 | 14,675 | 13,923 | 13,258 | 12,665 | 12,129 | 11,643 | 11,198 | 10,790 | 10,413 | 10,063 | 9,738 | 9,4348 | 9,1508 | | |
| 7 | 1155,755 | 17,364 | 16,437 | 15,625 | 14,904 | 14,258 | 13,673 | 13,140 | 12,653 | 12,203 | 11,788 | 11,402 | 11,0433 | 10,7074 | | |
| 8 | 1155,992 | 20,139 | 19,016 | 18,043 | 17,184 | 16,419 | 15,731 | 15,106 | 14,535 | 14,011 | 13,527 | 13,079 | 12,6624 | 12,2733 | | |
| 9 | 1156,230 | 23,008 | 21,667 | 20,515 | 19,509 | 18,617 | 17,818 | 17,095 | 16,438 | 15,838 | 15,281 | 14,768 | 14,2923 | 13,8485 | | |
| 10 | 1156,467 | 25,982 | 24,394 | 23,046 | 21,879 | 20,851 | 19,934 | 19,110 | 18,361 | 17,678 | 17,050 | 16,470 | 15,9332 | 15,4332 | | |
| 20 | 1158,813 | 1119,813 | 1078,048 | 1032,125 | 48,795 | 45,648 | 43,035 | 40,806 | 38,866 | 37,153 | 35,621 | 34,238 | 32,9802 | 31,8283 | | |
| 30 | 1161,118 | 1122,604 | 1081,518 | 1036,625 | 985,125 | 77,333 | 71,056 | 66,202 | 62,250 | 58,925 | 56,060 | 53,548 | 51,3167 | 49,3119 | | |
| 40 | 1163,384 | 1125,334 | 1084,890 | 1040,948 | 991,661 | 933,318 | 108,323 | 97,510 | 89,782 | 83,774 | 78,869 | 74,734 | 71,1683 | 68,0394 | | |
| 50 | 1165,612 | 1128,007 | 1088,171 | 1045,111 | 997,231 | 941,517 | 870,489 | 140,532 | 123,995 | 113,019 | 104,805 | 98,258 | 92,8294 | 88,2032 | | |
| 60 | 1167,805 | 1130,627 | 1091,366 | 1049,128 | 1002,523 | 949,064 | 883,203 | 784,972 | 171,486 | 149,201 | 135,098 | 124,789 | 116,6919 | 110,0440 | | |
| 70 | 1169,963 | 1133,194 | 1094,480 | 1052,011 | 1007,569 | 956,075 | 894,280 | 810,026 | 268,984 | 198,315 | 171,921 | 155,337 | 143,2873 | 133,8636 | | |
| 80 | 1172,089 | 1135,713 | 1097,519 | 1056,770 | 1012,393 | 962,634 | 904,154 | 828,801 | 699,939 | ☆281,328 ¹ | 219,584 | 191,481 | 173,3417 | 160,0380 | | |
| 90 | 1174,182 | 1138,185 | 1100,487 | 1060,416 | 1017,020 | 968,806 | 913,099 | 844,105 | 743,739 | 484,090 | 287,528 | 235,732 | 207,8317 | 189,0221 | | |
| 100 | 1176,244 | 1140,613 | 1103,388 | 1063,955 | 1021,468 | 974,642 | 921,302 | 857,159 | 771,414 | 622,640 | 389,912 | 291,658 | 247,9632 | 221,3241 | | |
| 200 | 1195,392 | 1162,802 | 1129,374 | 1094,812 | 1058,791 | 1020,927 | 980,760 | 937,723 | 891,127 | 840,193 | 784,233 | 723,192 | 658,6143 | 594,1590 | | |
| 300 | 1212,373 | 1182,053 | 1151,308 | 1119,963 | 1087,853 | 1054,818 | 1020,700 | 985,353 | 948,648 | 910,500 | 870,900 | 829,966 | 788,0056 | 745,5433 | | |
| 400 | 1199,169 | 1170,456 | 1141,446 | 1112,039 | 1082,149 | 1051,709 | 1020,670 | 989,008 | 956,729 | 923,879 | 890,554 | 856,9055 | 823,1460 | 789,5146 | | |
| 500 | 1214,648 | 1187,545 | 1160,335 | 1132,943 | 1105,317 | 1077,420 | 1049,235 | 1020,764 | 992,028 | 963,072 | 933,967 | 904,8086 | 875,7146 | 842,6146 | | |

☆ - Punkt potrójny

- gaz

- płyn (obszar ponadkrytyczny)

- ciecz

- ciało stałe

Dla niskich ciśnień, nie przekraczających kilku barów równanie stanu dla gazów (gazowego dwutlenku węgla) można zapisać w postaci wirialnego równania stanu ograniczonego do drugiego współczynnika wirialnego (Buchowski, Unfalski, 1994)

$$PV = n(RT + Bp) \quad (3.1)$$

gdzie: P – ciśnienie [Pa], T – temperatura [K], V – objętość [m^3] jaką zajmuje n moli gazu pod ciśnieniem P i w temperaturze T , B – drugi współczynnik wirialny będący skomplikowaną funkcją temperatury [m^3/mol], $R = 8,3144 \text{ kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$ – stała gazowa (dla CO_2 indywidualna stała gazowa wynosi $R_{\text{CO}_2} = 0,1889 \text{ kJ}/(\text{kg K})$).

Dla dużych ciśnień wirialne równanie stanu wygodnie jest zapisywać za pomocą współczynnika ściśliwości (kompresji) z

$$z = \frac{PV}{nRT} \quad (3.2)$$

W warunkach niewielkich ciśnień, dla których z jest równe w przybliżeniu jedności, gaz możemy traktować jako doskonały, a powyższa zależność przyjmie postać równania Clapeyrona. Wartości współczynnika z dla zakresu ciśnień od 2-40 bar przedstawiono w tab. 3.3. W stanie gazowym zmiany ciśnienia wpływają również na ściśliwość i lepkość (tab. 3.3).

Tab. 3.3. Zmiany ściśliwości i lepkości gazowego CO_2 w temperaturze 20°C w zależności od ciśnienia na podst. równania Redlicha-Kwonga (wg Dulińskiego i in., 2001).

| Ciśnienie [bar] | Współczynnik ściśliwości (kompresji) z [-] | Współczynnik lepkości dynamicznej η [$\mu\text{Pa s}$] | Gęstość ρ [kg/m^3] | Współczynnik ściśliwości izotermicznej β_T [Pa^{-1}] |
|-----------------|--|---|---|---|
| 40 | 0,734 | 11,0 | 97 | 35,8 |
| 38 | 0,754 | 10,7 | 90 | 38,5 |
| 36 | 0,768 | 10,4 | 84 | 38,3 |
| 34 | 0,784 | 10,2 | 77 | 41,4 |
| 32 | 0,799 | 9,9 | 71 | 41,3 |
| 30 | 0,816 | 9,7 | 66 | 44,7 |
| 28 | 0,827 | 9,5 | 60 | 44,2 |
| 26 | 0,845 | 9,3 | 55 | 43,6 |
| 24 | 0,855 | 9,2 | 50 | 48,2 |
| 22 | 0,873 | 9,0 | 45 | 53,3 |
| 20 | 0,881 | 8,9 | 41 | 59,7 |
| 18 | 0,899 | 8,8 | 36 | 66,9 |
| 16 | 0,912 | 8,6 | 31 | 68,3 |
| 14 | 0,916 | 8,5 | 27 | 78,4 |
| 12 | 0,937 | 8,4 | 23 | 87,4 |
| 10 | 0,950 | 8,3 | 19 | 10,6 |
| 8 | 0,957 | 8,2 | 15 | 12,5 |
| 6 | 0,969 | 8,1 | 11 | 18,0 |
| 4 | 0,969 | 8,1 | 7,4 | 26,1 |
| 2 | 0,969 | 8,1 | 3,6 | 48,1 |

Zmiana ciśnienia gazu rzeczywistego P powoduje zmianę temperatury T . Efekt ten charakteryzuje współczynnik Joule’a-Thomsona δ_H . Jest on zdefiniowany jako stosunek zmiany temperatury ∂T wywołanej zmianą ciśnienia ∂P przy stałej entalpii

$$\delta_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (3.3)$$

gdzie: T – temperatura [K], P – ciśnienie [MPa], H – entalpia [J].

Wartości współczynnika δ_H dla CO_2 w zakresie ciśnień od 0,1 do 9,0 MPa i temperatur od 7 do 37°C przedstawiono w tab. 3.4.

Tabela 3.4. Współczynnik efektu Joule’a Thomsona δ_H [K/MPa] dla gazowego CO_2 w zależności od ciśnienia i temperatury określony na podst. równania stanu Penga-Robinsona (wg Dulińskiego i Ropy, 1994).

| Temp. [°C] | Ciśnienie [MPa] | | | | | | | | | | |
|---------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| | 0,10 | 0,50 | 0,80 | 2,00 | 3,00 | 4,00 | 5,00 | 6,00 | 7,00 | 8,00 | 9,00 |
| 7,0 | 9,90 | 10,06 | 10,19 | 10,79 | 11,41 | 12,24 | | | | | |
| 9,0 | 9,74 | 9,90 | 10,02 | 10,58 | 11,15 | 11,89 | | | | | |
| 11,0 | 9,59 | 9,74 | 9,86 | 10,38 | 10,90 | 11,55 | | | | | |
| 13,0 | 9,45 | 9,58 | 9,69 | 10,18 | 10,66 | 11,25 | | | | | |
| 15,0 | 9,30 | 9,43 | 9,54 | 9,99 | 10,43 | 10,96 | 11,59 | | | | |
| 17,0 | 9,16 | 9,38 | 9,38 | 9,80 | 10,21 | 10,68 | 11,22 | | | | |
| 19,0 | 9,02 | 9,14 | 9,23 | 9,62 | 10,00 | 10,42 | 10,89 | | | | |
| 21,0 | 8,88 | 8,99 | 9,08 | 9,45 | 9,79 | 10,17 | 10,57 | | | | |
| 23,0 | 8,75 | 8,85 | 8,93 | 9,28 | 9,59 | 9,94 | 10,28 | 10,48 | | | |
| 25,0 | 8,62 | 8,72 | 8,79 | 9,11 | 9,40 | 9,71 | 10,01 | 10,17 | | | |
| 27,0 | 8,49 | 8,58 | 8,65 | 8,95 | 9,22 | 9,49 | 9,75 | 9,89 | | | |
| 29,0 | 8,36 | 8,45 | 8,52 | 8,79 | 9,04 | 9,28 | 9,51 | 9,62 | | | |
| 31,0 | 8,24 | 8,32 | 8,38 | 8,64 | 8,86 | 9,08 | 9,28 | 9,36 | 8,89 | | |
| 33,0 | 8,12 | 8,19 | 8,25 | 8,49 | 8,69 | 8,89 | 9,06 | 9,12 | 8,78 | 3,47 | 1,85 |
| 35,0 | 8,00 | 8,07 | 8,12 | 8,34 | 8,53 | 8,71 | 8,85 | 8,89 | 8,62 | 5,85 | 2,37 |
| 36,0 | - | - | - | 8,27 | 8,45 | 8,62 | 8,75 | 8,78 | 8,53 | 6,70 | 2,69 |
| 37,0 | - | - | - | 8,20 | 8,37 | 8,53 | 8,65 | 8,68 | 8,45 | 7,07 | 3,07 |

- gaz
 - płyn (obszar nadkrytyczny)
 - cieć

3.2. ROZPUSZCZALNOŚĆ W WODZIE

Rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie jest uzależniona od:

- ciśnienia cząstkowego CO_2 gazu nad powierzchnią wody,
- temperatury,
- odczynu pH wody,
- środowiska skalnego w którym woda się znajduje,
- mineralizacji wody.

Ilościowo proces rozpuszczania gazu, nie wchodzącego w reakcję z cieczą, charakteryzuje prawo Henry’ego (Macioszczyk, 1987). Zgodnie z nim, masa rozpuszczonego gazu, w określonej objętości cieczy, jest wprost proporcjonalna do jego cząstkowego ciśnienia nad cieczą. Najczęściej jest ono zdefiniowane w postaci:

$$c_c = K_H \cdot P_{cz} \quad (3.4)$$

gdzie: c_c – stężenie molowe gazu rozpuszczonego w cieczy [mol/dm³], P_{cz} – ciśnienie gazu nad cieczą [bar], K_H – stała Henry’ego [mol / (dm³ bar)].

Rozpuszczanie CO₂ w wodzie jest procesem egzotermicznym. Dwutlenek węgla jest gazem, który rozpuszczając się w wodzie wchodzi z nią w reakcję. Stąd też rozpuszczanie dwutlenku węgla w wodzie jest procesem złożonym, wymagającym bardziej szczegółowego omówienia.

Rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie, może być scharakteryzowana przez współczynnik absorpcji Bunsena α [dm_n³/dm³] lub współczynnik absorpcji Ostwalda ω [-].

$$\alpha = \frac{V_n}{V_c} \cdot \frac{P_n}{P_{cz}} = \frac{V_1}{V_c} \cdot \frac{T_n}{T} = \omega \cdot \frac{T_n}{T} \quad (3.5)$$

gdzie: V_1 [dm³] – objętość gazu, która jest absorbowana przez jednostkową objętość cieczy V_c [dm³] czystego rozpuszczalnika do stanu nasycenia, w określonej temperaturze pomiaru T [K] i ciśnieniu cząstkowym gazu nad cieczą $P_{cz} = P_n = 1,01325$ bar, V_n [dm_n³] – objętość gazu V_1 , zredukowana do warunków normalnych tj. $T_n = 273,15$ K i $P_n = 1,01325$ bar.

Korzystając z definicji współczynnika Bunsena α , można określić rozpuszczalność gazu w cieczy (R_v , R_p , R_c), w danej temperaturze, przy jego dowolnym ciśnieniu cząstkowym nad cieczą P_{cz} poprzez:

a) stężenie objętościowe c_v [dm_n³/dm³], tj. objętość rozpuszczonego do stanu nasycenia gazu zredukowaną do warunków normalnych V_n na jednostkę objętości czystego rozpuszczalnika V_c z zależności:

$$R_v = c_v = \frac{V_n}{V_c} = \alpha \cdot \frac{P_{cz}}{P_n} \quad (3.6)$$

b) stężenie masowe c_p [mg/dm³], tj. masę rozpuszczonego do stanu nasycenia gazu na jednostkę objętości czystego rozpuszczalnika:

$$R_p = c_p = \frac{m}{V_c} = \frac{V_n \cdot \rho_n}{V_c} = \alpha \cdot \frac{P_{cz}}{P_n} \cdot \rho_n = R_v \cdot \rho_n \quad (3.7)$$

gdzie: m – masa rozpuszczonego do stanu nasycenia gazu w objętości V_c [g],

ρ_n – gęstość gazu w warunkach normalnych (dla CO₂ $\rho_n = 1,977$ g/dm_n³),

P_n – ciśnienie normalne równe 1,01325 bar.

c) stężenie molowe c_c [mol/dm³], tj. liczbę moli rozpuszczonego do stanu nasycenia gazu w jednostce objętości czystego rozpuszczalnika:

$$R_c = c_c = \frac{m}{M \cdot V_c} = \frac{V_n \cdot \rho_n}{M \cdot V_c} = \alpha \cdot \frac{P_{cz}}{P_n} \cdot \frac{\rho_n}{M} = R_v \cdot \frac{\rho_n}{M} = \frac{R_p}{M} \quad (3.8)$$

gdzie: M – masa molowa gazu [g/mol] (M dla CO₂ wynosi 44,011 g/mol).

W przypadku gazów rozpuszczanych w cieczy, które nie wchodzi z nią w reakcję, z zależności (3.4) i (3.8) wynika związek między współczynnikiem absorpcji Bunsena a stałą Henry’ego:

$$K_H = \frac{\alpha \cdot \rho_n}{P_n \cdot M} \quad (3.9)$$

Jak zostanie to dalej pokazane, przy rozpuszczaniu dwutlenku węgla w wodzie, powyższy związek można przyjmować za słuszny tylko przy odczynie pH niższym od 4,5, tj. w warunkach, gdy dwutlenek węgla praktycznie nie reaguje z wodą.

W powietrzu atmosferycznym ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla $P_{co_2} = P_{co_2}$ można określić, na podstawie prawa Daltona, znając zawartość objętościową CO_2 w powietrzu atmosferycznym z wzoru:

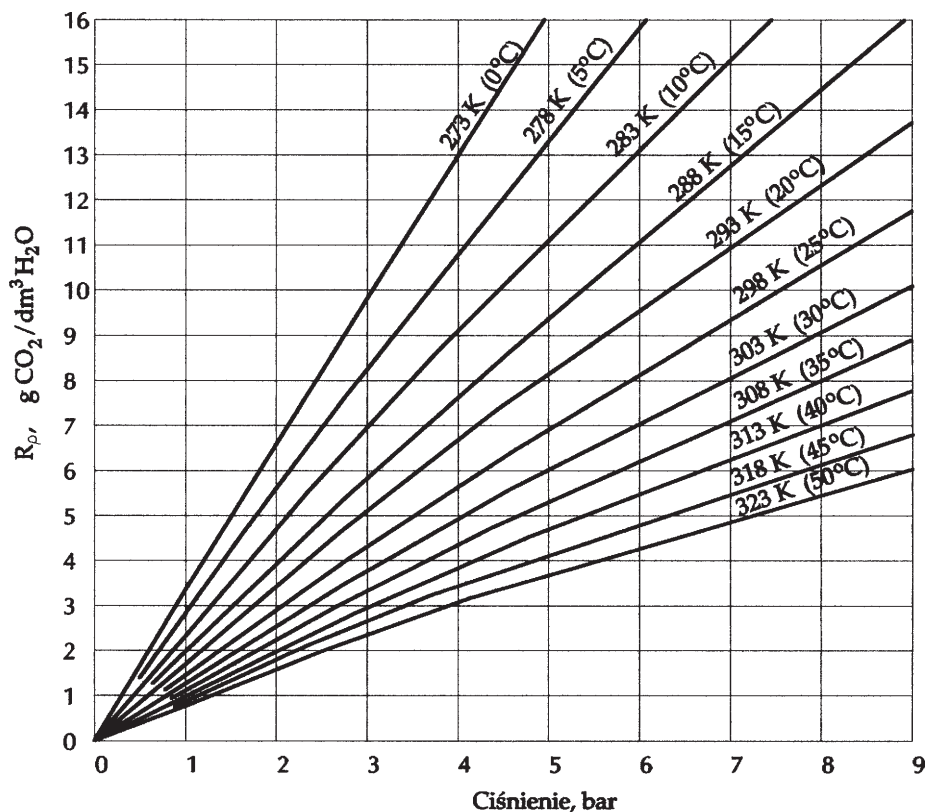
$$P_{co_2} = P \cdot \frac{V_{co_2}}{V} \quad (3.10)$$

gdzie: $\frac{V_{co_2}}{V}$ – względna zawartość obj. CO_2 ,

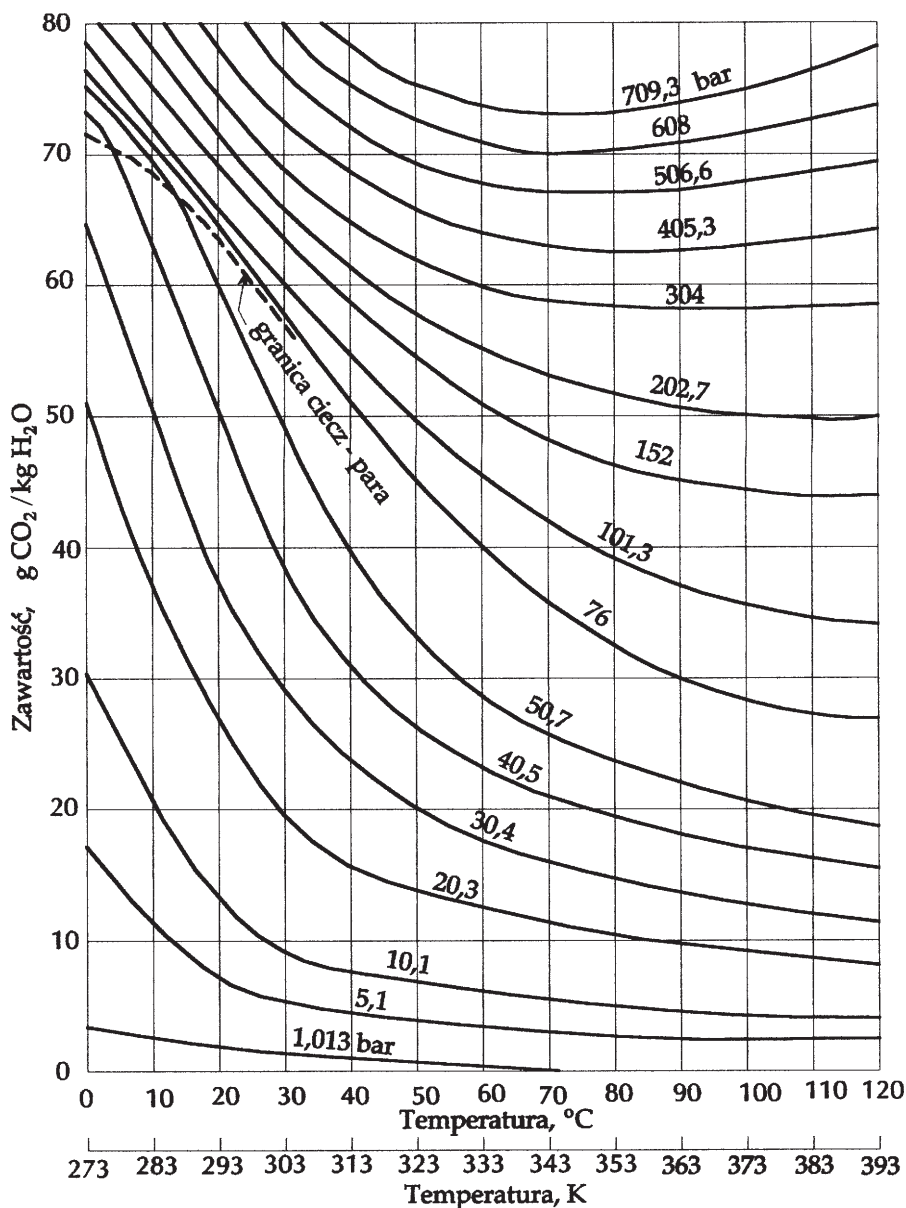
V_{co_2} – objętość jaką zająłby tylko dwutlenek węgla pod ciśnieniem P ,

V – objętość mieszaniny wszystkich gazów pod ciśnieniem P .

Rozpuszczalność CO_2 w wodzie dla różnych zakresów temperatur i ciśnień przedstawiono na rys. 3.3 i 3.4. Dodatkowo w tab. 3.6 przedstawiono współczynniki absorpcji



Rys. 3.3. Rozpuszczalność CO_2 w wodzie w funkcji ciśnienia i temperatury (Fahrerband Kohlensäure-Industrie e.V., 1984).



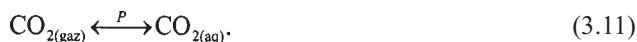
Rys. 3.4. Rozpuszczalność CO₂ w wodzie przy wysokich ciśnieniach (Fahrerband Kohlensäure-Industrie e.V., 1984).

gazu Bunsena α i rozpuszczalność CO₂ w wodzie c_p [mg/dm³] dla zakresu temperatur od 0 do 60°C, ciśnienia $P_{CO_2} = P_n = 101,1325$ kPa (wg Madeyskiego, 1958) i ciśnienia cząstkowego $P_{CO_2} = 37,5$ Pa, odpowiadającego jego ułomkowemu udziałowi w objętości powietrza atmosferycznego $V_{CO_2}/V = 0,00037$.

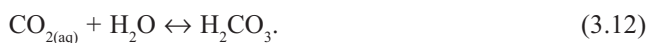
Tabela 3.6. Rozpuszczalność CO₂ w wodzie (częściowo wg Madeyskiego, 1958).

| T | α | R_p^T ($P_{CO_2}=P_n$) | $R_p=R_p^T \cdot P_{CO_2}/P_n$ ($P_{CO_2}=37,5 \text{ Pa}$) | T | α | R_p^T ($P_{CO_2}=P_n$) | $R_p=R_p^T \cdot P_{CO_2}/P_n$ ($P_{CO_2}=37,5 \text{ Pa}$) |
|------|-----------------------------------|-------------------------------|--|------|-----------------------------------|-------------------------------|--|
| [°C] | [m ³ /m ³] | [mg/dm ³] | [mg/dm ³] | [°C] | [m ³ /m ³] | [mg/dm ³] | [mg/dm ³] |
| 0 | 1,713 | 3346 | 1,238 | 20 | 0,878 | 1688 | 0,625 |
| 1 | 1,646 | 3213 | 1,189 | 21 | 0,854 | 1640 | 0,607 |
| 2 | 1,584 | 3091 | 1,144 | 22 | 0,829 | 1590 | 0,588 |
| 3 | 1,527 | 2978 | 1,102 | 23 | 0,804 | 1540 | 0,570 |
| 4 | 1,473 | 2871 | 1,062 | 24 | 0,781 | 1493 | 0,552 |
| 5 | 1,424 | 2774 | 1,026 | 25 | 0,759 | 1449 | 0,536 |
| 6 | 1,377 | 2681 | 0,992 | 26 | 0,738 | 1406 | 0,520 |
| 7 | 1,331 | 2589 | 0,958 | 27 | 0,718 | 1366 | 0,505 |
| 8 | 1,282 | 2492 | 0,922 | 28 | 0,699 | 1327 | 0,491 |
| 9 | 1,237 | 2403 | 0,889 | 29 | 0,682 | 1292 | 0,478 |
| 10 | 1,194 | 2318 | 0,858 | 30 | 0,665 | 1257 | 0,465 |
| 11 | 1,154 | 2239 | 0,828 | 31 | 0,649 | 1224 | 0,453 |
| 12 | 1,117 | 2165 | 0,801 | 32 | 0,634 | 1192 | 0,441 |
| 13 | 1,083 | 2098 | 0,776 | 33 | 0,619 | 1162 | 0,430 |
| 14 | 1,050 | 2032 | 0,752 | 34 | 0,605 | 1133 | 0,419 |
| 15 | 1,019 | 1970 | 0,729 | 35 | 0,592 | 1105 | 0,409 |
| 16 | 0,985 | 1903 | 0,704 | 40 | 0,530 | 973 | 0,360 |
| 17 | 0,956 | 1845 | 0,683 | 45 | 0,479 | 860 | 0,318 |
| 18 | 0,928 | 1789 | 0,662 | 50 | 0,436 | 761 | 0,282 |
| 19 | 0,902 | 1737 | 0,643 | 60 | 0,359 | 576 | 0,213 |

Rozpuszczony dwutlenek węgla w wodzie tworzy pojedyncze, hydratowane cząsteczki CO_{2(aq)} (O'Neill, 1988). Atmosferyczny dwutlenek węgla rozpuszcza się w wodzie jeśli jego ciśnienie cząstkowe nad powierzchnią wody $P_{CO_2(gaz)}$ jest większe niż ciśnienie $P_{CO_2(aq)}$ w wodzie. Jeśli natomiast $P_{CO_2(aq)}$ rozpuszczonego dwutlenku węgla w wodzie jest większe niż $P_{CO_2(gaz)}$ w atmosferze to będzie następowało wydzielanie się dwutlenku węgla z wody:



Część rozpuszczonych cząsteczek w wodzie (w temp. 25 °C ok. 1%) reaguje z wodą tworząc kwas węglowy:



Część kwasu węglowego ulega następnie dwustopniowej dysocjacji



Analitycznie jest bardzo trudno odróżnić $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ i H_2CO_3 dlatego wprowadzono hipotetyczną formę H_2CO_3^* , która obejmuje sumaryczną zawartość $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ i H_2CO_3 . Wzajemna zawartość układu węglanowego w wodzie, tj. równowaga między jonami HCO_3^- , CO_3^{2-} i H_2CO_3^* zależy od pH wody. W sposób ilościowy stężenie poszczególnych form rozpuszczonego CO_2 można określić dla danej temperatury znając ciśnienie cząstkowe nad powierzchnią wody $P_{\text{CO}_2(\text{gaz})}$ oraz stałe równowag.

Przykładowe wartości stałych równowag dla reakcji związanych z powstawaniem określonych form dwutlenku węgla, oraz standardową entalpię reakcji ΔH_r , przedstawiono w tab. 3.7. Wartość ujemna ΔH_r oznacza, że reakcja zachodząca z lewej strony na prawą jest egzotermiczna (egzotermiczna) natomiast z prawej strony na lewą endoenergetyczna (endotermiczna).

Tabela 3.7. Stałe równowag oraz standardowa entalpia reakcji związanych z rozpuszczaniem dwutlenku węgla w wodzie, w temperaturze 25°C (Appelo i Postma, 1994).

| Reakcja | Stała równowagi | Wartość stałej | ΔH_r [kcal/mol] → |
|--|--|----------------------|------------------------------|
| $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ | $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ | $K_w = 10^{-14}$ | |
| $\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3^*$ | $K_H = [\text{H}_2\text{CO}_3^*]/p_{\text{CO}_2}$ | $K_H = 10^{-1,468}$ | -4,776 |
| $\text{H}_2\text{CO}_3^* \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ | $K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ | $K_1 = 10^{-6,352}$ | 2,177 |
| $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ | $K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ | $K_2 = 10^{-10,329}$ | 3,561 |

Stałe równowag zależą od temperatury. Można je określić z zależności (Appelo i Postma, 1994):

$$\begin{aligned} \log K_H &= 108,3865 + 0,01985076T - 6919,53/T - 40,45154 \log T + 669365/T^2, \\ \log K_1 &= -356,3094 - 0,06091964T + 21834,37/T + 126,8339 \log T - 1684915/T^2, \quad (3.15) \\ \log K_2 &= -107,8871 - 0,03252849T + 5151,79/T + 38,92561 \log T - 563713,9/T^2, \end{aligned}$$

gdzie: T – temperatura [K].

Przykładowe obliczenia stężeń molowych poszczególnych form CO_2 w wodzie, w oparciu o wartości stałych równowag, przedstawiono w tab. 3.8.

Tabela 3.8. Stężenia molowe różnych form CO_2 w wodzie [mol/dm³] dla wybranych odczynów pH wody przy ciśnieniu cząstkowym $P_{\text{CO}_2} = 1$ bar i temperaturze 25 °C.

| Forma CO_2 | pH | | |
|---|--------------|-------------|-------------|
| | 4 | 7 | 9 |
| $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-1,5} P_{\text{CO}_2}$ | $10^{-1,5}$ | $10^{-1,5}$ | $10^{-1,5}$ |
| $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-6,3} [\text{H}_2\text{CO}_3^*]/[\text{H}^+]$ | $10^{-3,8}$ | $10^{-0,8}$ | $10^{1,2}$ |
| $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-10,3} [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+]$ | $10^{-10,1}$ | $10^{-4,1}$ | $10^{-0,1}$ |
| $[\Sigma\text{CO}_2]$ | $10^{-1,5}$ | $10^{-0,8}$ | $10^{1,2}$ |

Ponadto wykonano obliczenia stężeń poszczególnych form dwutlenku węgla w zależności od pH dla temperatury 283,15 K (10°C) i dla ciśnień parcyjnych $P_{\text{CO}_2} = P_n =$

101,325 kPa oraz $P_{CO_2} = 37,5$ Pa. Wyniki obliczeń przedstawiających aktywność¹ tych form przedstawiono na rys. 3.6. Widać tutaj, że przy określonym ciśnieniu $P_{CO_2(gaz)}$ stężenie $H_2CO_3^*$ jest również stałe, niezależne od pH roztworu wodnego. W sposób natomiast bardzo istotny od pH jest uzależnione stężenie jonów HCO_3^- , CO_3^{2-} i łączna zawartość wszystkich form CO_2 .

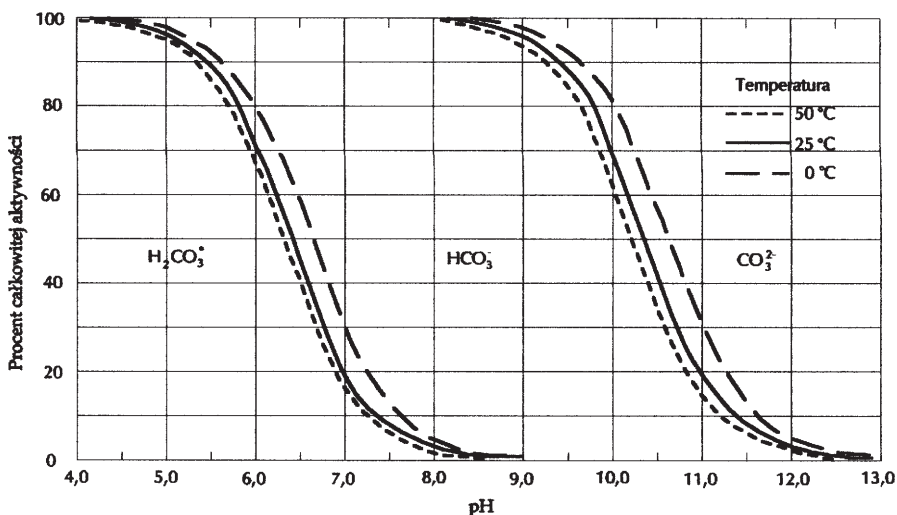
Dla lepszego zobrazowania wzajemnej proporcji poszczególnych form CO_2 , na rys 3.5, przedstawiono również procentową ich zawartość w zależności od pH. Wykres odnosi się również do wody całkowicie nasyconej dwutlenkiem węgla. Wynika stąd, że dwutlenek węgla może występować praktycznie całkowicie w postaci $H_2CO_3^*$ (pH<4,5), bądź niemal wyłącznie w postaci jonów wodorowęglanowych (pH=8,4) lub niemal wyłącznie węglanowych (pH>12,3).

W wyniku reakcji dwutlenku węgla z wodą powstają jony H^+ przez co zmienia się odczyn pH wody. Wykorzystując stałe równowag i przyjmując ciśnienie parcjale dwutlenku węgla, można obliczyć zmianę odczynu pH, oraz stężenia molowe poszczególnych form CO_2 (Appelo i Postma, 1994) w wyniku rozpuszczania gazowego CO_2 w chemicznie czystej wodzie. W stanie równowagi i całkowitego nasycenia dwutlenkiem węgla, wykorzystuje się tutaj warunek elektrycznej obojętności tj.

$$m_{H^+} = m_{HCO_3^-} + 2m_{CO_3^{2-}} + m_{OH^-} \quad (3.16)$$

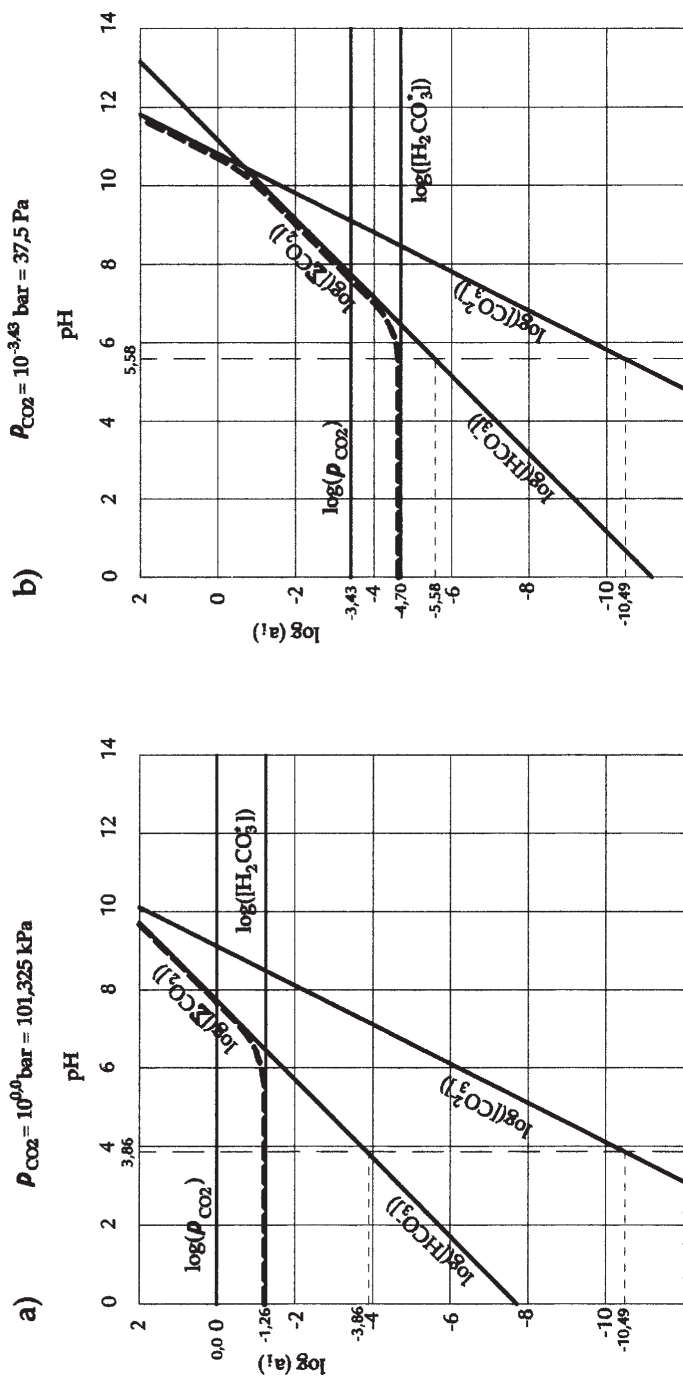
gdzie: m – liczba moli poszczególnych jonów.

Przykładowe obliczenia dla ciśnienia CO_2 równego 1,0 bar i ciśnienia parcjalego 0,00037 bara, odpowiadającego stężeniu w powietrzu atmosferycznym, przedstawiono w tab. 3.9.



Rys. 3.5. Występowanie HCO_3^- , CO_3^{2-} i $H_2CO_3^*$ w wodzie w zależności od pH (wg Hema, 1985).

¹ Aktywność = $\log_{10}(a_i)$ – gdzie a_i jest wielkością bezwymiarową, która liczbowo jest równa stężeniu molowemu [mol/dm³] określonej formy dwutlenku węgla lub ciśnieniu [bar].



p_{CO_2} – ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla, bar
 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ – stężenie molowe danej formy dwutlenku węgla, mol/dm³
 $[\Sigma\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ – sumaryczne stężenie molowe wszystkich form dwutlenku węgla, mol/dm³
 — — — linia charakteryzująca aktywność form dwutlenku węgla absorbowanego przez chemicznie czystą wodę w stanie nasycenia
 aktywność = $\log_{10}(a_i)$ – gdzie a_i jest wielkością bezwymiarową, która liczbowo jest równa stężeniu molowemu [mol/dm³] określonej formy dwutlenku węgla lub ciśnieniu [bar]

Rys. 3.5. Aktywność form dwutlenku węgla w funkcji pH w temperaturze 10° C przy ciśnieniu cząstkowym a) 101,325 kPa, b) 37,5 kPa.

Tab. 3.9. Stężenia różnych form dwutlenku węgla [mol/dm³] powstałych w wyniku rozpuszczania gazowego CO₂ w chemicznie czystej wodzie, w temperaturze 25°C.

| Jon lub inna forma dwutlenku węgla | Ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla P_{CO_2} | |
|---|---|---|
| | 10 ⁰ bar = 1 bar | 10 ^{-3,43} bar = 0,00037 bar |
| [H ⁺] | 10 ^{-3,9} | 10 ^{-5,6} |
| [H ₂ CO ₃ *] | 10 ^{-1,5} | 10 ^{-4,93} |
| [HCO ₃ ⁻] | 10 ^{-3,9} | 10 ^{-5,63} |
| [CO ₃ ²⁻] | 10 ^{-10,3} | 10 ^{-10,33} |
| [OH ⁻] | 10 ^{-10,1} | 10 ^{-8,4} |
| [H ₂ CO ₃ *]+[HCO ₃ ⁻]+[CO ₃ ²⁻] = [ΣCO ₂] | 10 ^{-1,50} mol/dm ³ (≈ 1395 mg/dm ³) | 10 ^{-4,85} mol/dm ³ (≈ 0,62 mg/dm ³) |

Na podstawie powyższych wyników obliczeń widać, że jeśli chemicznie czystą wodę (świeżo destylowaną) o pH równym 7,0 pozostawić w warunkach oddziaływania powietrza atmosferycznego, dla którego ciśnienie cząstkowe wynosi 0,00037 bar, to na skutek rozpuszczania w niej dwutlenku węgla i jego reakcji z wodą pH zmieni się do wartości ok. 5,6. Ta sama czysta woda pod działaniem parcjalnemu CO₂ równym 1,0 bar osiągnie w warunkach równowagi wartość pH ≈ 3,9.

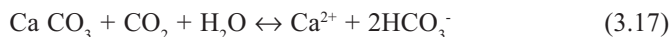
Ilość rozpuszczonego CO₂ zależy również od rodzaju skał, w których wody występują. Szczególnie istotny wpływ na rozpuszczalność CO₂ ma obecność węglanów, a zwłaszcza węglanu wapnia CaCO₃, magnezu MgCO₃, żelaza FeCO₃ i manganu MnCO₃. Podczas rozpuszczania gazowego CO₂ w wodzie, wchodzi on w reakcję nie tylko z wodą, ale również z tymi skałami. W związku z tym wzrasta całkowite stężenie CO₂ w wodzie, zmienia się pH wody i wzrasta jej mineralizacja.

Reakcje zachodzące z węglanami zostaną przedstawione na przykładzie rozpuszczania dwutlenku w wodzie znajdującej się w środowisku skalnym zawierającym węglan wapnia tj. związku szeroko rozpowszechnionego w skorupie ziemskiej. Węglan wapnia rozpuszcza się w wodzie według reakcji i stałych równowag przedstawionych w tab. 3.10.

Tabela 3.10. Stałe równowag dla reakcji rozpuszczania węglanu wapnia w temperaturze 25°C (Appelo i Postma, 1994).

| | | |
|---|---|----------------------|
| CaCO ₃ ↔ Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻ | $K_{cc} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] / [CaCO_3]$ | $K_{cc} = 10^{-8,3}$ |
| HCO ₃ ⁻ ↔ H ⁺ + CO ₃ ²⁻ | $K_2 = [H^+] \cdot [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-]$ | $K_2 = 10^{-10,329}$ |
| H ₂ CO ₃ * ↔ H ⁺ + HCO ₃ ⁻ | $K_1 = [H^+] \cdot [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*]$ | $K_1 = 10^{-6,352}$ |
| CO _{2(g)} + H ₂ O ↔ H ₂ CO ₃ * | $K_H = [H_2CO_3^*] / p_{CO_2}$ | $K_H = 10^{-1,468}$ |

Sumaryczną reakcję rozpuszczania węgla wapnia można zapisać w postaci:



Rozpuszczanie węgla wapnia wiąże się z powstawaniem jonów Ca^{2+} . Musi być spełnione równanie elektrycznej obojętności:

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{H}^+} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-} \quad (3.18)$$

Uwzględniając warunki równowag chemicznych i warunków elektrycznej obojętności można obliczyć stężenie form dwutlenku węgla i jonów Ca^{2+} w wodzie podziemnej w kontakcie z CO_2 i węglanem wapnia. Przy założeniu, że $\text{pH} < 10$ i przyjęciu w takich warunkach

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-} \quad (3.19)$$

wyniki obliczeń przedstawiono w tab. 3.11.

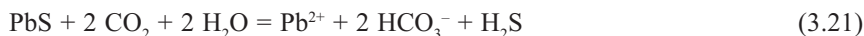
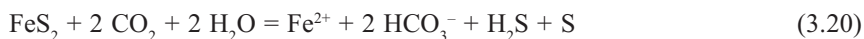
Tabela 3.11. Stężenie form dwutlenku węgla i jonów Ca^{2+} [mol/dm³] w wodzie podziemnej będącej w kontakcie z gazowym CO_2 i węglanem wapnia w temperaturze 25°C.

| P_{CO_2} | $10^0=1\text{bar}$ | $10^{-3,43}=0,00037\text{ bar}$ | $10^{-1,5}=0,032\text{ bar}$ |
|---|---|--|--|
| $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-1,5} P_{\text{CO}_2}$ | $10^{-1,5}$ | $10^{-5,0}$ | 10^{-3} |
| $[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[3]{10^{-5,8} \cdot P_{\text{CO}_2} / 4}$ | $10^{-2,13}$ | $10^{-3,3}$ | $10^{-2,63}$ |
| $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8,3} / [\text{Ca}^{2+}]$ | $10^{-6,17}$ | $10^{-5,0}$ | $10^{-5,7}$ |
| $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-6,3} [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / [\text{H}^+]$ | $10^{-1,84}$ | $10^{-3,0}$ | $10^{-2,3}$ |
| $[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-16,6} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / [\text{CO}_3^{2-}]}$ | $10^{-5,96}$ | $10^{-8,3}$ | $10^{-6,95}$ |
| $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}^+]$ | $10^{-8,04}$ | $10^{-5,7}$ | $10^{-7,05}$ |
| $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ = $[\text{ΣCO}_2]$ | $10^{-1,34}\text{ mol/dm}^3$ = 2030 mg/dm^3 | $10^{-3,0}\text{ mol/dm}^3$ = 45 mg/dm^3 | $10^{-2,22}\text{ mol/dm}^3$ = 264 mg/dm^3 |

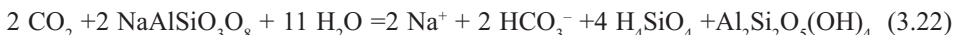
W porównaniu z rozpuszczalnością gazowego CO_2 w chemicznie czystej wodzie (tab. 3.10) widać, że stężenie H_2CO_3^* jest takie samo, natomiast w sposób istotny wzrasta sumaryczne stężenie CO_2 . Wzrost sumarycznego stężenia jest związany przede wszystkim ze wzrostem zawartości jonów wodorowęglanowych. W istotny sposób wzrasta też pH wody.

Z warunkami równowagi węglanowo-wapniowej w wodzie jest związane nazewnictwo różnych rodzajów dwutlenku węgla. I tak zgodnie z PN-74/C-04547-01 suma zawartości rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla i kwasu węglowego (H_2CO_3^*) jest określana mianem wolnego dwutlenku węgla. Z kolei ilość wolnego dwutlenku węgla potrzebna do utrzymania w wodzie równowagi węglanowo-wapniowej nazwana została równoważnym dwutlenkiem węgla. Natomiast część wolnego dwutlenku węgla, która stanowi nadmiar w stosunku do ilości potrzebnej do utrzymania w wodzie równowagi węglanowo-wapniowej określana jest agresywnym dwutlenkiem węgla. Cytowane nazewnictwo świadczy o różnorodności nie tylko form dwutlenku węgla, ale również o zróżnicowaniu właściwości tych form.

Zawarty w wodzie dwutlenek węgla ma zdolność do reagowania z innymi minerałami i różnymi materiałami. Powoduje rozpuszczanie siarczków:



i bierze udział w hydrolizie złożonych krzemianów:



Reakcje agresywnego dwutlenku węgla z betonem, metalami, innymi materiałami budowlanymi zawierającymi węglan wapnia nadaje wodzie właściwości korodujące. Korozyjne działanie dwutlenku węgla zależy od obecności agresywnego CO_2 , pH, zasadowości ogólnej, oraz zawartości wolnego dwutlenku węgla w wodzie i można je ocenić przy pomocy zależności przedstawionej przez Prikłońskiego i Łaptiewa oraz ze wzorów Stroheckera (Gomółka i Szaynok 1997, Hermanowicz W. i in., 1976). Pozwalają one nie tylko na określenie agresywnego oddziaływania, ale również na ocenę zdolności do wytrącania węglanu wapnia i wytwarzania powłoki ochronnej na powierzchniach, z którymi się styka. W przypadku oddziaływania na beton stopień agresywności określa się zgodnie z PN-80/B-01800.

Na rozpuszczalność CO_2 w wodzie wpływa również jej mineralizacja. Największe znaczenie ma w tym przypadku obecność rozpuszczonych składników stałych, które powodują powstanie jonów wodorowęglanowych i węglanowych. Jednak obecność innych składników ma również pewien wpływ. Wzrost ich zawartości w wodzie powoduje obniżenie rozpuszczalności. Przykładowo w tab. 3.12 przedstawiono rozpuszczalność CO_2 w wodnych roztworach NaCl.

Tabela 3.12. Współczynnik absorpcji Bunsena α , [m_n^3/m^3] dla dwutlenku węgla rozpuszczanego w wodnych roztworach solnych (wg Madeyskiego, 1958).

| Temperatura [°C] | Stężenie NaCl w roztworze wodnym [g/kg] | | | | | | | | | | |
|------------------|---|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 3,30 | 6,59 | 9,89 | 13,19 | 16,49 | 19,78 | 23,08 | 26,38 | 29,67 | 32,97 |
| 0 | 1,71 | 1,69 | 1,67 | 1,66 | 1,62 | 1,60 | 1,58 | 1,55 | 1,53 | 1,51 | 1,49 |
| 4 | 1,47 | 1,45 | 1,42 | 1,40 | 1,38 | 1,36 | 1,34 | 1,32 | 1,30 | 1,28 | 1,26 |
| 8 | 1,28 | 1,26 | 1,24 | 1,22 | 1,20 | 1,18 | 1,16 | 1,14 | 1,12 | 1,10 | 1,08 |
| 12 | 1,20 | 1,10 | 1,09 | 1,08 | 1,06 | 1,05 | 1,03 | 1,02 | 1,01 | 0,99 | 0,98 |
| 16 | 0,99 | 0,97 | 0,96 | 0,95 | 0,93 | 0,92 | 0,90 | 0,89 | 0,88 | 0,88 | 0,85 |
| 20 | 0,88 | 0,87 | 0,86 | 0,85 | 0,84 | 0,83 | 0,82 | 0,81 | 0,80 | 0,79 | 0,78 |
| 24 | 0,78 | 0,77 | 0,77 | 0,76 | 0,75 | 0,75 | 0,74 | 0,73 | 0,72 | 0,72 | 0,72 |
| 28 | 0,70 | 0,69 | 0,68 | 0,67 | 0,66 | 0,65 | 0,64 | 0,63 | 0,62 | 0,61 | 0,60 |

Gdy układ jest w równowadze, wszystkie formy dwutlenku węgla występują w ściśle ustalonych proporcjach. Każdej zatem zawartości w wodzie jonów HCO_3^- odpowiada określona zawartość H_2CO_3^* . Jednak w warunkach naturalnych występują różne procesy, które

powodują, że układ węglanowy jest w nierównowadze. Mogą to być: mieszanie się wód, zmiana temperatury, przepływ wód nasyconych gazem, zmiana ciśnienia parcjalego nad powierzchnią wody. Przykładowo, zmniejszanie lub zwiększanie ciśnienia parcjalego nad powierzchnią wody pociąga za sobą wystąpienie reakcji przedstawionych w tab. 3.11, prowadzących do zmian w stężeniu poszczególnych form dwutlenku węgla w wodzie. Jeśli ciśnienie parcjale $\text{CO}_{2(\text{gaz})}$ w atmosferze nad wodą jest większe od ciśnienia $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, to przechodzi on do roztworu wodnego tak długo i w takiej ilości, aż ustalą się dla tego ciśnienia warunki równowagi między poszczególnymi jego formami. Jeśli z kolei ciśnienie $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ jest większe niż ciśnienie $\text{CO}_{2(\text{gaz})}$, to dwutlenek węgla przechodzi do stanu gazowego również do czasu ustalenia się warunków równowagi. Ustalenie się warunków równowagi jest uzależnione od szybkości przebiegu reakcji przedstawionych w tab. 3.11. Szybkość wszystkich tych reakcji zależy od temperatury i pH roztworu. Stosunkowo długo trwa przejście gazowego $\text{CO}_{2(\text{gaz})}$ do roztworu i odwrotnie. Zależy ono dodatkowo od wielkości powierzchni kontaktu gazu i wody, szybkości mieszania, wielkości powierzchni między skałami a roztworem wodnym. Może trwać od kilku minut do wielu godzin. Im większa jest powierzchnia między gazem nad roztworem i między roztworem a rozpuszczanymi skałami, tym szybciej zachodzi reakcja rozpuszczania CO_2 . Rozpuszczanie gazowego $\text{CO}_{2(\text{gaz})}$ zależy również od wysokości słupa roztworu i szybkości wymiany powietrza nad powierzchnią roztworu. Czas rozpuszczania lub wydzielania się tej samej ilości gazu z roztworu pozostającego w spoczynku do otaczającej atmosfery wzrasta z kwadratem wysokości słupa roztworu (Madeyski, 1979). Przy wydzielaniu się dwutlenku węgla z wody istotny jest też ruch powietrza atmosferycznego nad powierzchnią roztworu wodnego. Ponieważ dwutlenek węgla jest cięższy od powietrza, więc będzie się gromadził nad powierzchnią wody wywołując wyższe ciśnienie parcjale. Szybkość wymiany i wyrównywania składu powietrza nad cieczą będzie miała również wpływ na czas ustalenia się stanu równowagi.

Natomiast jonizacja i dejonizacja poszczególnych form dwutlenku węgla zachodzą stosunkowo szybko. Chociaż przy większych wartościach pH czas tych reakcji również wydłuża się. Przykładowo, gdy $\text{pH} = 8$, co ma miejsce w utworach krasowych, równowaga ustala się po kilku minutach, lecz przy pH wyższym od 9 trwa ponad godzinę (Pulina, 1999).

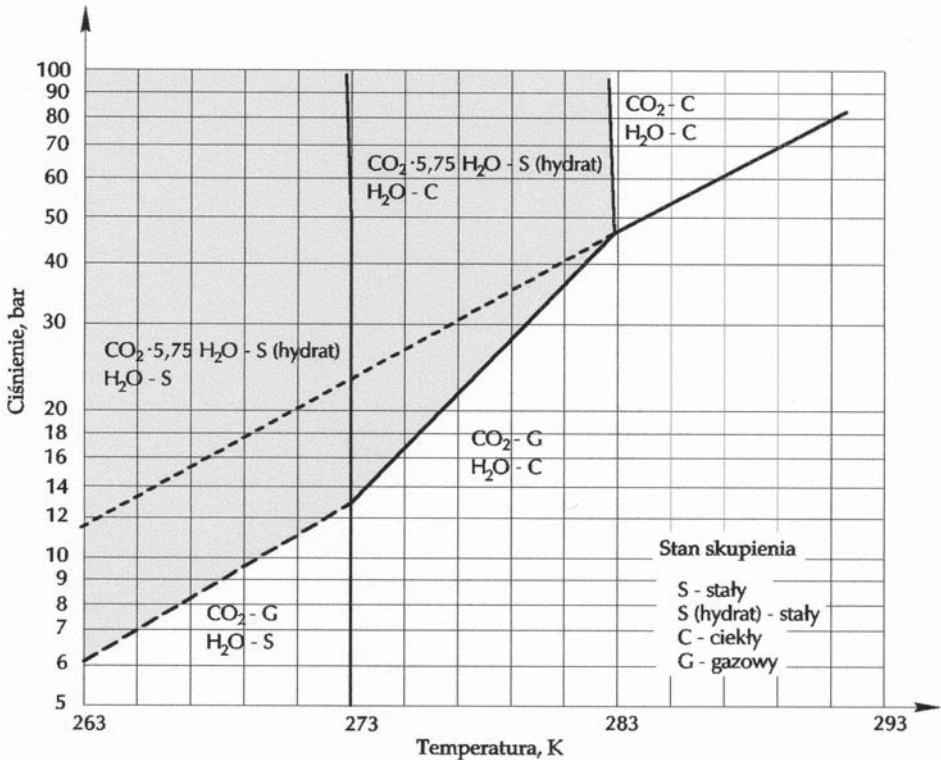
3.3. DWUTLENEK WĘGLA W SKAŁACH I W WODACH PODZIEMNYCH

W wodach podziemnych i skałach dwutlenek węgla występuje w różnych stanach skupienia i w różnych formach. Występowanie w określonej postaci czy formie, ściśle związane jest z warunkami jakie panują w skałach, tzn. temperaturą, ciśnieniem, obecnością wody. W skorupie ziemskiej, wraz z głębokością położenia względem powierzchni terenu, wzrasta temperatura oraz ciśnienie w porach i szczelinach skał wywołane słupem wody. Uwzględniając zatem przedstawiony wcześniej diagram fazowy dwutlenku węgla (rys. 3.1) można przypuszczać, że głęboko w skorupie ziemskiej, gdzie występują wysokie temperatury i ciśnienia, będzie on występował jako płyn. W warstwach pły-

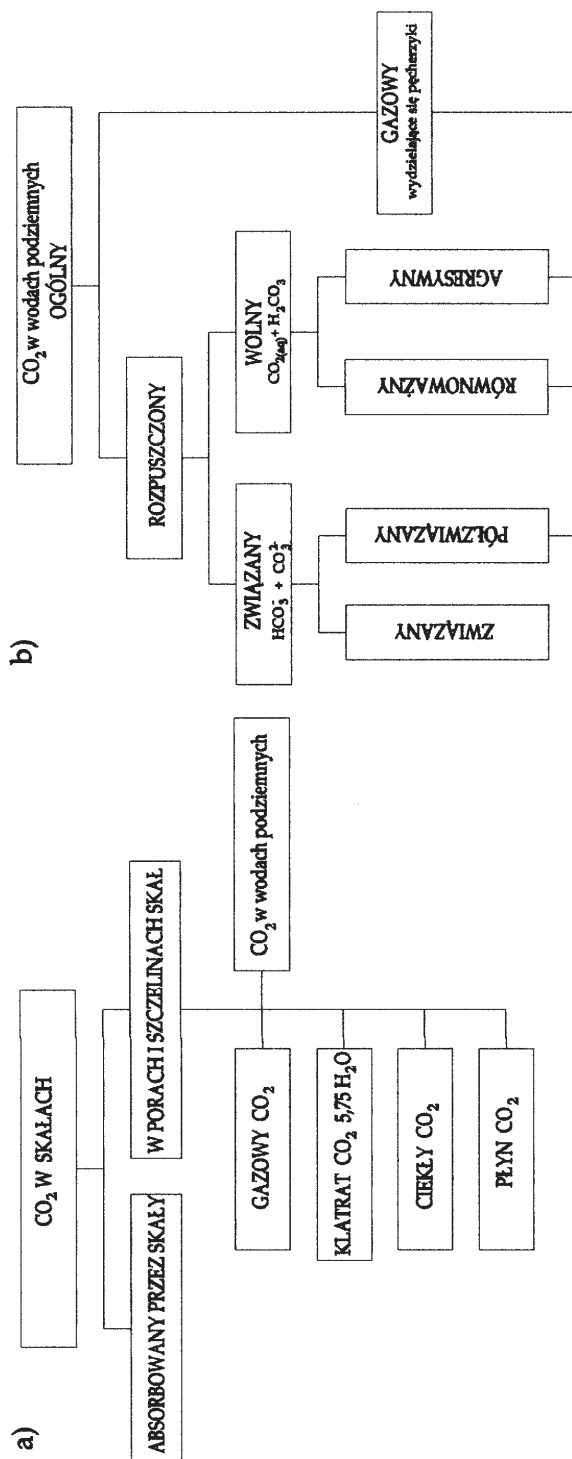
cej zalegających, jednak poniżej głębokości 400 do 800 m. p.p.t., w temperaturach od 8,3°C do 31,0°C dwutlenek węgla będzie występował w stanie ciekłym. W jeszcze wyżej położonych częściach górotworu, w warunkach występowania stosunkowo niskich temperatur, CO₂ może występować w środowisku wodnym w formie stałej, tj. klatratu (CO₂·5,75 H₂O).

Występowanie dwutlenku węgla w postaci ciekłej lub klatratu jest warunkowane ciśnieniem i temperaturą, zgodnie z diagramem przedstawionym na rys. 3.7. Dwutlenek węgla, na głębokościach przekraczających 100 m i w temperaturze poniżej 8,3°C reaguje z wodą i występuje w postaci hydratu. Cząsteczki CO₂ łączą się z wodą i powstaje klatrat (CO₂·5,75 H₂O). Jest to ciało stałe, przezroczyste, cięższe od wody (Hunter, 1999). Należy zaznaczyć, że formę ciekłą i stałą (hydrat) zaobserwowano np. przy wykonywaniu odwiertów Zuber w Krynicy (Świdziński, 1972). Duże ilości geogenicznego dwutlenku węgla są też więzione, w postaci klatratu na dnie oceanów (Hunter, 1999; Murray i in., 1996).

W najwyższej położonych warstwach, tj. najpłycej względem terenu, dwutlenek węgla może występować w postaci gazowej (banieczki gazu lub całe, większe przestrzenie por i szczeliny wypełnione gazem) oraz w wodach podziemnych (rys. 3.8).



Rys. 3.7. Diagram tworzenia się hydratów dla CO₂ (obszar zacieniony) w obecności wody (wg Dulińskiego i Ropy, 1989).



Rys. 3.8. Charakterystyka występowania dwutlenku węgla a) w skałach, b) w wodach.

W wodach podziemnych dwutlenek węgla może występować jako rozpuszczony lub w formie wydzielających się pęcherzyków gazu ($\text{CO}_{2(\text{gaz})}$). Łączną zawartość rozpuszczonego i gazowego CO_2 w wodzie określono mianem ogólnego dwutlenku węgla. Rozpuszczony CO_2 występuje jako związany i wolny. Związany dwutlenek węgla określa się jako sumaryczną ilość w formie jonów wodorowęglanowych (HCO_3^-) i węglanowych (CO_3^{2-}). Może on występować jako półzwiązany i związany. Wolny dwutlenek węgla stanowi sumę ilości dwutlenku węgla w formie $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ i kwasu węglowego.

W stanie równowagi, każdej ilości CO_2 w formie związanej odpowiada ściśle określona ilość wolnego dwutlenku węgla nazywanego równoważnym. Rozpuszczony dwutlenek węgla w wodzie może znajdować się w ilości równowagowej lub w nadmiarze. Jeśli znajduje się w nadmiarze – pojawia się jako agresywny, a w przypadku dużego nadmiaru wydziela się z wody jako gazowy w postaci pęcherzyków. Jeśli natomiast ilość wolnego dwutlenku zaczyna spadać poniżej stanu równowagi, półzwiązany CO_2 przechodzi w wolny. W przypadku wchłaniania dwutlenku węgla z atmosfery przez wodę mówimy o absorpcji. Ilość absorbowanego dwutlenku węgla nie może przekroczyć stanu nasycenia (stanu równowagi).

Ilość dwutlenku węgla występującego w skałach w różnych postaciach i formach jest uzależniona od ilości tworzonych dwutlenku węgla w miejscu jego powstawania i od warunków występujących na drodze migracji. Zależy ona od przepuszczalności skał, tektoniki, wzajemnego ułożenia warstw, warunków wodnych, rozkładu ciśnień i temperatury na drodze migracji. Występowanie zwiększonych ilości dwutlenku węgla w przypowierzchniowych warstwach skał, tj. w wodach podziemnych i w powietrzu glebowym, świadczy o migracji CO_2 .

W zależności od stanu skupienia i formy występowania, dwutlenek węgla w różny sposób i z różną prędkością migruje w skałach. Przemieszczanie się może mieć charakter przepływu dwutlenku węgla w stanie płynnym, ciekłym lub gazowym. W przypadku, gdy dwutlenek węgla występuje w wodzie podziemnej, może on przemieszczać się również wraz z jej przepływem. Migracja może także następować w procesie dyfuzji zarówno w środowisku wodnym, w skałach jak i powietrzu podglebowym. Przepływ może się także odbywać również w formie mieszaniny np. gazu i wody, wody i CO_2 w stanie ciekłym. W określonych warunkach, jeśli dwutlenek węgla przejdzie w stan stały (hydrat), będzie miał bardzo utrudnioną możliwość przepływu. W trakcie migracji zmieniają się wzdłuż drogi przepływu ciśnienie i temperatura. To może prowadzić do przejścia jednych form dwutlenku węgla w inne, co z kolei pociąga za sobą reakcje endo- lub egzotermiczne i w rezultacie prowadzi do dalszych zmian form dwutlenku węgla.

3.4. NATURALNE I SZTUCZNE ŹRÓDŁA DWUTLENKU WĘGLA

3.4.1. Źródła naturalne i sztuczne

Naturalne krążenie dwutlenku węgla w przyrodzie opisane jest tzw. globalnym cyklem węglowym.

Średnie stężenie gazowego CO_2 w powietrzu atmosferycznym wynosi obecnie ok. 360 ppm, co daje w sumie ok. 750 mld t węgla w atmosferze. Biosfera lądowa wraz z

glebami i wodami lądowymi, która zawiera w sumie 2190 mld t C, wymienia z atmosferą (procesy fotosyntezy oraz oddychania i rozkładu substancji organicznych) rocznie ponad 120 mld t węgla. Znacznie więcej węgla zawierają oceany – ponad 39 000 mld t C; roczna wymiana węgla z atmosferą (procesy rozpuszczania CO₂ w wodzie i fotosyntezy oraz oddychania i rozkładu organizmów w przypowierzchniowych warstwach wody) wynosi w tym przypadku 90 mld t C. Największym zbiornikiem węgla (głównie w postaci CaCO₃) są jednak skały osadowe pochodzenia morskiego, a także lądowego – 200 000 000 mld t C (IPCC, 1995). Ulegając metamorfizmowi skały te, wraz z dodatkowym węglem z płaszcza Ziemi, stanowią źródło węgla powracającego do atmosfery wskutek działalności wulkanicznej oraz w formie powierzchniowego strumienia CO₂ w strefach aktywności tektonicznej (Barnes i in., 1988; Kojima, 1998; Tajika i Matsui, 1992; i in.).

Ilość węgla emitowanego w ciągu roku przez lądowe erupcje i ukryty strumień gazu w obszarach wulkanicznych szacuje się na 0,018 mld t (0,065 mld t CO₂). Wulkanizm podmorski daje dodatkowo 0,01-0,196 mld t C (0,038-0,720 mld t CO₂; Williams i in., 1992; i in.). Widać więc, że udział endogenicznego węgla w jego globalnym cyklu jest znikomy.

Podstawowym antropogenicznym procesem dostarczającym do atmosfery dodatkowe ilości CO₂ jest spalanie paliw kopalnych; rocznie zostaje w ten sposób wyemitowane w skali globu ok. 5,5 mld t węgla. Dodatkowo 1,1 mld t C/r dostarczają niekorzystne zmiany w sposobach użytkowania powierzchni ziemi. Część z tych ilości zostaje jednak pochłonięta przez wody oceanów.

Udział naszego kraju w światowej emisji CO₂ wynosi ok. 2,5%. Całkowita emisja dwutlenku węgla w Polsce w 1999 r. wyniosła 329.739 tys. t (tj. ok. 90 mln t C), z czego aż 96,8% wynikało ze spalania paliw, 3,2% z procesów przemysłowych, a tylko 0,01% ze zmian użytkowania gruntów i lasów. Tylko nieco ponad 13% wyemitowanego CO₂ zostało odebrane z atmosfery dzięki pozytywnym zmianom w użytkowaniu lasów i gruntów (Ochrona Środowiska, 2000).

3.4.2. Udział endogenicznego dwutlenku węgla w bilansie gazów cieplarnianych w Polsce

Obserwowany od XIX w. wzrost średniej temperatury atmosfery ziemskiej według niektórych hipotez wiąże się z tzw. efektem cieplarnianym. Efekt ten polega na gromadzeniu się w troposferze gazów cieplarnianych, które odbijają i pochłaniają podczerwone promieniowanie Ziemi, nie pozwalając jej naturalnie oziębiać się w ciągu nocy. Podstawowe znaczenie w powstawaniu tego efektu przypisuje się dwutlenkowi węgla, którego udział w skali globalnej szacowany jest na ok. 50%; udział innych gazów jest mniejszy: metan – 19%, freony i halony – 17%, ozon – 8%, i in. Do połowy XIX w. stężenie dwutlenku węgla w atmosferze wynosiło ok. 280 ppm i od tego czasu widoczny jest jego wyraźny wzrost, który obecnie wynosi ok. 1,5 ppm (0,00015% obj.) na rok. W roku 2000 stężenie to wynosiło już 370 ppm (Białecka i Pilch-Kowalczyk, 1996; Cebula i in., 2000; Lasa, 1993; i in.). Na obszarze Polski stężenia te wahają się w ciągu roku pomiędzy 320 a 400 ppm (Kuc i Zimnoch, 1998; Szaran, 2000). Olbrzymie ilości emitowanego dwutlenku węgla w skali świata powodują, że bierze się pod uwagę jego magazynowanie na dnie oceanów, a także włączanie: do złóż gazu ziemnego w końcowej fazie ich eksploatacji, do złóż węgla i do złóż solanek (Marzec, 2001; i in.).

Polska bierze udział w redukcji emisji CO₂. Kraj nasz wraz ze 150 innymi państwami podpisał Konwencję Klimatyczną w 1992 r. podczas „Szczytu Ziemi” w Rio de Janeiro. III Konferencja Stron w Kioto w 1997 r. zobowiązała poszczególne kraje do podjęcia działań w celu redukcji gazów szklarniowych o 5,2% emisji gazów wyznaczonej dla roku bazowego, którym w przypadku Polski jest rok 1988. W rzeczywistości spadek emisji CO₂ w naszym kraju w latach 1988-1999 wyniósł aż ok. 31% (Ochrona Środowiska, 2000).

W tym kontekście interesująco przedstawia się udział sumarycznej ilości naturalnego endogenicznego dwutlenku węgla w porównaniu z emisją tego gazu w kraju. W tab. 4.1 przedstawiona jest emisja endogenicznego CO₂, która szacunkowo wynosi 34,25 tys. t/r, przy emisji przemysłowego CO₂ wynoszącej – jak już wspomniano powyżej – aż 329.739 tys. t/r. Tak więc udział węglowego dwutlenku węgla wynoszący tylko ok. 0,01% jego emisji przemysłowej wskazuje, że nie ma on znaczenia w bilansie tego gazu w Polsce.

3.5. CHEMICZNY SKŁAD GAZU

Wydobywający się na powierzchnię endogeniczny dwutlenek węgla nie zawsze jest gazem czystym, a domieszki innych gazów są nieraz znaczne. Skład tych gazów obecnych w wodach w stanie rozpuszczonym oraz jako gazy wolne, a także w ekshalacjach, wyraźnie odróżnia się od ich składu w atmosferze. W tab. 3.14 zestawiono zbiorcze dane o składzie gazu z obszaru Polski, zaś w zał. 1 zestawiono wyniki poszczególnych analiz.

Tabela 3.14. Zawartość poszczególnych gazów w polskich szczawach, ekshalacjach dwutlenku węgla oraz powietrzu podglebowym na tle podstawowego składu niezanieczyszczonego powietrza atmosferycznego.

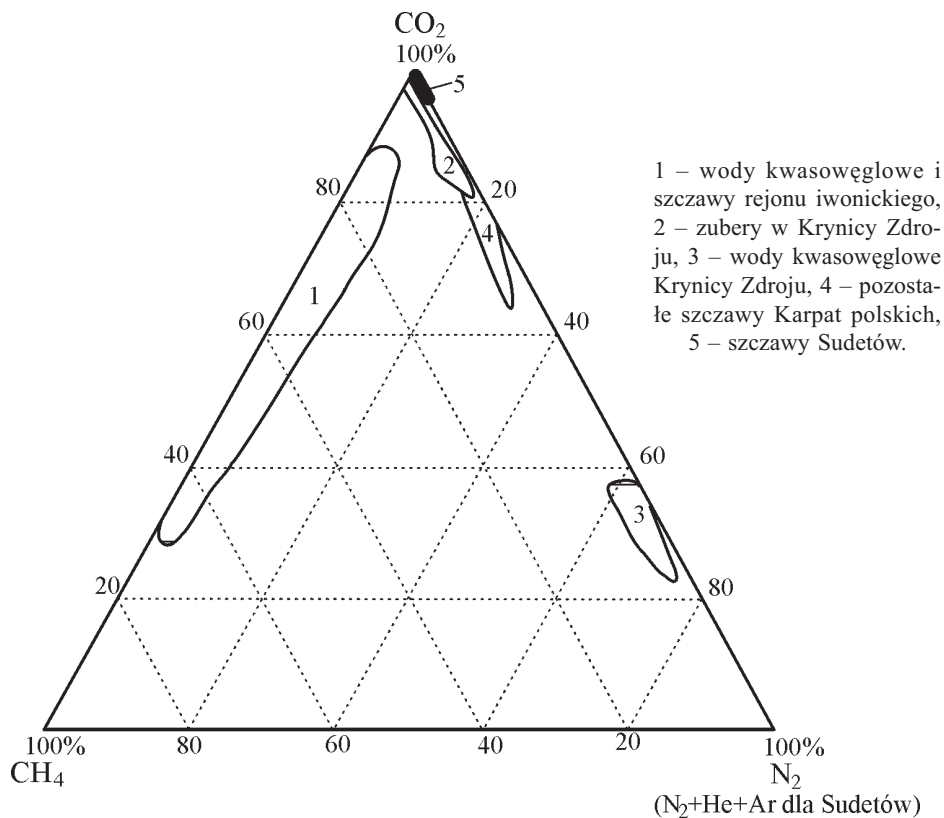
¹ – Andrews i in. (1999); ² – wartości średnie z obszaru Beskidu Sądeckiego, wg Cabali i in. (1978).

| Gaz | Stężenie gazów w | | | | | |
|-----------------|-----------------------------|--------------------------|-------------|------------|--------------|-------------|
| | powietrzu | | szczawach | | ekshalacjach | |
| | atmosferycznym ¹ | podglebowym ² | karpackich | sudeckich | | |
| % obj. | | | | | | |
| Azot | N ₂ | 78,084 | 78,13-78,16 | 0,0-75,478 | 0,000-11,96 | 0,25-1,02 |
| Tlen | O ₂ | 20,946 | 20,06-20,24 | 0,07-0,86 | 0,000 | |
| Argon | Ar | 0,934 | 0,887-0,905 | 0,0-0,849 | 0,0-0,369 | |
| Para wodna | H ₂ O | 0,5-4 | | | | |
| Dwutlenek węgla | CO ₂ | 0,036 | 0,47-1,34 | 23,440-100 | 86,21-99,951 | 96,04-99,37 |
| Neon | Ne | 18,18 · 10 ⁻⁴ | | | | |
| Hel | He | 5,24 · 10 ⁻⁴ | | 0,0-0,144 | 0,0005-0,109 | |
| Metan | CH ₄ | 1,7 · 10 ⁻⁴ | | 0,059-67,2 | 0,082-0,510 | 0,33-1,05 |
| Krypton | Kr | 1,14 · 10 ⁻⁴ | | | | |
| Wodór | H ₂ | 0,5 · 10 ⁻⁴ | 0,002-0,007 | 0,0-0,0015 | 0,000-0,101 | |
| Ksenon | Xe | 0,087 · 10 ⁻⁴ | | | | |

Pomimo, że dwutlenek węgla w s z c z a w a c h prawie we wszystkich przypadkach występuje w wyraźnej przewadze, to uwagę zwraca obecność innych gazów w znacznych ilościach. Sytuacja jest tu zróżnicowana w przypadku Karpat i Sudetów. O ile w przypadku szczaw sudeckich występuje prawie czysty CO_2 (głównie 95,0-99,95% obj.), to w niektórych szczawach karpaccich w składzie gazów dominują nawet inne składniki – azot (58,55-75,48% obj.; 5 ujęć szczaw i wód kwasowęglowych Krynicy) oraz metan (54,03-66,78% obj.; niektóre ujęcia Iwonicza Zdroju i Rymanowa Zdroju). Najczęściej jednak gazy polskich szczaw zawierają do kilku, rzadziej kilkunastu % obj. tak azotu, jak i metanu. Pod względem zawartości metanu wyróżnia się rejon iwonicki, gdzie obecność tego gazu sięga kilkunastu lub kilkudziesięciu % obj. Zawartość innych gazów w szczawach jest wyższa od ich stężeń w powietrzu atmosferycznym, co wskazuje na ich endogeniczne pochodzenie.

Należy stwierdzić, że podwyższona zawartość azotu w niektórych ujęciach szczaw może wynikać z faktu, że stężenie CO_2 rozpuszczonego w wodach jest znacznie niższe od stanu nasycenia i w pierwszej kolejności do pobieranego gazu mógł wydzielić się azot.

Zestawiając na diagramie (rys. 3.9) składy podstawowych gazów wyróżnić można kilka charakterystycznych pól. Wyraźnie wzbogacone w metan są wody kwasowęglowe



Rys. 3.9. Skład głównych gazów wód nagiętych dwutlenkiem węgla w Polsce (wg danych zawartych w zał. 1; w % obj.).

i szczawy rejonu iwonickiego. Pozostałe wody zawierają go tylko w ilości do kilku procent obj. Podwyższone zawartości azotu (ponad 60% obj.) posiada kilka wód kwasowęglowych Krynicy. Zawartościami CO₂ powyżej 67% obj. charakteryzują się pozostałe szczawy karpackie, przy czym duża część z nich zawiera ten gaz w ilościach ponad 96% obj. Wyraźnie wśród tej ostatniej grupy wód wydzielić można gazy Zuberów. Najwyższą czystością charakteryzuje się dwutlenek węgla z wód sudeckich.

Skład chemiczny gazu (zarówno rozpuszczonego jak i spontanicznie wydzielającego się z wód) szczaw sąsiadujących z Polską obszarów Słowacji i Czech, charakteryzuje się prawie zupełnym brakiem metanu i zawartością CO₂ najczęściej ponad 90% obj., przy czym w masywie czeskim jest ona wyższa i wynosi ponad 95% obj. – analogicznie jak w Sudetach polskich. Z pozostałych gazów dominuje azot (Franko i Kolařova, 1985; Franko i in., 1975).

Specjalnym problemem jest obecność siarkowodoru w szczawach. Ten kwaśny gaz występujący głównie w formie rozpuszczonej, pomimo, że obecny w wodach w niewielkich ilościach (do kilku mg/dm³) ujemnie wpływa na organoleptyczne właściwości wód i gazu. Szczególnie zagadnienie to dotyczy ujęć Zuber w Krynicy, w których zawartość H₂S w gazie sięga do 87 mg/m³. Szerzej problem ten przedstawiony został w rozdz. 8.3.

Badania składu gazowego powietrza podziemnego na obszarze ponad 100 km² rejonu występowania szczaw karpackich (365 próbek w dwóch rejonach) wskazują, że generalnie odpowiada on podstawowemu składowi powietrza atmosferycznego (tab. 3.14), a wyższe stężenia CO₂ wynikają z jego dopływu z głębi ziemi.

Dwutlenek węgla e k s h a l a c j i charakteryzuje się dużą czystością (powyżej 96% obj.).

3.6. SKŁAD IZOTOPOWY I GENEZA NATURALNEGO DWUTLENKU WĘGLA

3.6.1. Skład izotopowy

Skład izotopowy węgla w CO₂ w znacznym stopniu zależy od genezy gazu, a więc jest pomocny w jej rozpoznaniu. Jednak w odróżnieniu od składu izotopowego wód, skład izotopowy CO₂ nie wskazuje jednoznacznie jego genezy. Dlatego w określaniu genezy są pomocne również stosunki izotopowe śladowych gazów szlachetnych zawartych w CO₂, zwłaszcza ³He/⁴He oraz ewentualnie stosunek CO₂/³He. Typowe stosunki ³He/⁴He wynoszą 1,1×10⁻⁵ dla magmy i 2×10⁻⁸ dla skorupy ziemskiej co pozwala łatwo odróżnić genezę helu i także CO₂, jeżeli mierzy się skład izotopowy helu zawartego w CO₂. Te stosunki wyraża się często w sposób względny. Oznaczając przez R stosunek w badanym gazie, a przez R_a stosunek izotopów helu w atmosferze otrzymuje się dla helu w skorupie ziemskiej R/R_a = 0,01, a dla gazów magmowych R/R_a = 8. Podobnie można stosować stosunek CO₂/³He, który dla gazów wydzielanych z magmy wynosi ok. 2×10⁹, a dla CO₂ pochodzącego ze skorupy ziemskiej jest on o rzędy wielkości większy.

Skład izotopowy węgla wyrażany jest w notacji delta w stosunku do wzorca jakim był wapień z formacji Peedee belemnite w Południowej Karolinie, skrótowo nazywany PDB. Ostatnio wykorzystuje się wzorzec NBS-19, który po wprowadzeniu odpowied-

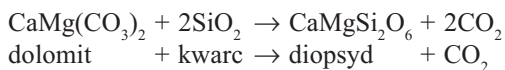
niej poprawki wyraża się jako VPDB (lub V-PDB), co praktycznie odpowiada poprzedniemu wzorcowi PDB. Tak więc, skład izotopowy węgla wyrażany jest jako:

$$\delta^{13}\text{C} = [(R_{\text{wzorca}} - R_{\text{próbki}})/R_{\text{wzorca}}] \times 1000 \text{ [‰]}$$

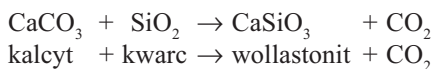
gdzie R jest stosunkiem izotopów $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Przy podawaniu wzorca stosuje się często zapis $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, lub ostatnio $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$. W przypadku pomiaru składu izotopowego CO_2 najczęściej stosuje się zapis $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)_{\text{gaz}}$ lub $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)_{\text{woda}}$ dla odróżnienia pomiaru składu izotopowego czystego gazu od pomiaru gazu rozpuszczonego w wodzie.

Skład izotopowy węgla ($\delta^{13}\text{C}$) dwutlenku pochodzenia magmowego zawiera się w dość szerokich granicach od -26‰ do ok. -3‰ względem V-PDB (Hoefs, 1987). W mofetach i fumarolach na obszarach wulkanicznych i termalnych najczęściej obserwuje się wartości z przedziału od -8‰ do -3‰. Próby CO_2 pobierane wprost z dna gorącej lawy charakteryzują się wartościami $\delta^{13}\text{C}$ od -26‰ do -15‰. Najczęściej przyjmuje się, że skład izotopowy dwutlenku węgla pochodzącego z odgazowania magmy w płaszczu Ziemi zawiera się w przedziale od -8‰ do -4‰. Uważa się, że obserwowana zmienność składu izotopowego węgla spowodowana jest zróżnicowaniem temperatury procesu odgazowania, ilością usuwanej frakcji lotnej oraz przebiegiem samego procesu (Taylor, 1986). W tym ostatnim przypadku skład izotopowy zależy od tego czy proces przebiega w układzie zamkniętym (wydzielony CO_2 został wstępnie zakumulowany), czy w układzie otwartym, tzn. kiedy wydzielona frakcja jest natychmiast usuwana z układu (proces typu destylacji Rayleigha). Dodatkowymi czynnikami różnicującymi skład magmowego dwutlenku węgla w skali lokalnej mogą być takie czynniki jak rozmiar, szybkość uzupełniania i głębokość rezerwuaru magmy. Istotnym procesem jest także kontaminacja magmowego CO_2 na drodze do powierzchni ziemi zarówno dwutlenkiem węgla, pochodzącym z rozkładu węglanów w skorupie ziemskiej poddanych oddziaływaniu magmy, jak i biogenicznym CO_2 , wydzielanym w utworach zawierających materię organiczną. Pierwszy z tych procesów prowadzi do cięższych izotopowo wartości $\delta^{13}\text{C}$ (mniej ujemnych), a drugi zazwyczaj do lżejszych izotopowo wartości $\delta^{13}\text{C}$ (bardziej ujemnych). W końcowym efekcie CO_2 wydzielany z magmy może zawierać także CO_2 innego pochodzenia i mieć skład izotopowy znacznie różny od wartości oczekiwanych.

Drugim, ważnym źródłem dwutlenku węgla jest metamorfizm regionalny skał osadowych w obrębie skorupy ziemskiej. Efektywny proces rozkładu węglanów zachodzi zazwyczaj w obecności minerałów krzemianowych. Jako typowe przykłady można wskazać tutaj następujące dwie reakcje (Valley, 1986):



oraz



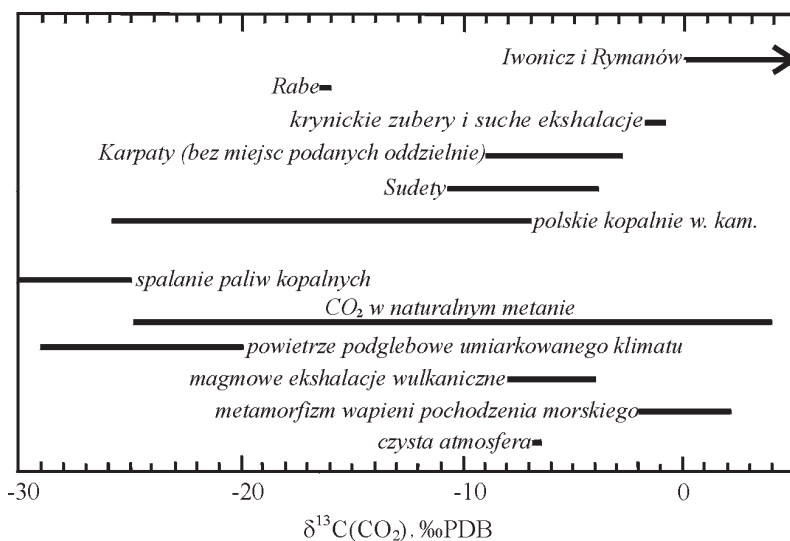
Węglany biorące udział w powyższych reakcjach są zwykle pochodzenia morskiego i ich skład izotopowy węgla wynosi najczęściej $\delta^{13}\text{C} \approx 0\text{‰}$ względem V-PDB. Produkcowany z nich dwutlenek węgla, w warunkach równowagi izotopowej powinien wykazywać wartości $\delta^{13}\text{C}$ od +0,3‰ w temperaturze 200°C do ok. +2,6‰ w temperaturze 400°C. W zakresie temperatur pomiędzy 400 a 700°C jego skład w zasadzie pozostaje

stały, pomiędzy +2,6 a +2,7‰. Jeżeli skład izotopowy węglanów różni się od założonej wartości 0‰ (w praktyce może on zawierać się w przedziale od -2‰ do +2‰), to wszystkie przytoczone wyżej składy CO₂ należy skorygować o aktualną wartość.

Przedstawione powyżej reakcje prowadzą do wzrostu objętości układu (pozostałej skały + produktów). Oznacza to, że produkty metamorfizmu muszą być usuwane z układu a proces ten może przebiegać podobnie jak w przypadku dwutlenku pochodzenia magmowego tj. w układzie zamkniętym lub otwartym. Produkowany CO₂ unosi ze sobą cięższy izotop węgla ¹³C, powodując systematyczne obniżanie jego zawartości w układzie. Skutkiem tego w lokalnych układach, ograniczonych przestrzennie, w miarę rozwoju reakcji w czasie zarówno produkowany CO₂ jak i skała charakteryzuje się coraz niższymi wartościami δ¹³C (Maxwell i Sofer, 1982). W skrajnych przypadkach wartości te mogą pokrywać się z wartościami typowymi dla CO₂ pochodzenia magmowego uniemożliwiając określenie jego pochodzenia tylko w oparciu o izotopy węgla. Jak już wspomniano, w takich przypadkach rozstrzygający może być pomiar stosunków izotopowych gazów szlachetnych towarzyszących dwutlenkowi węgla.

Dwutlenek węgla pochodzenia biogenicznego ma wartości -30‰ δ¹³C, w granicach od ok. -30‰ do -10‰ w przypadku wytwarzania przez rośliny w strefie gruntowej. W strefie klimatu umiarkowanego jest on w zakresie od ok. -30‰ do ok. -20‰. W innych przypadkach wartości składu izotopowego CO₂ mogą zawierać się w bardzo szerokich granicach, gdyż zależą nie tylko od reakcji wytwarzania, ale także od wtórnych przemian, np. wskutek wymiany izotopowej z metanem.

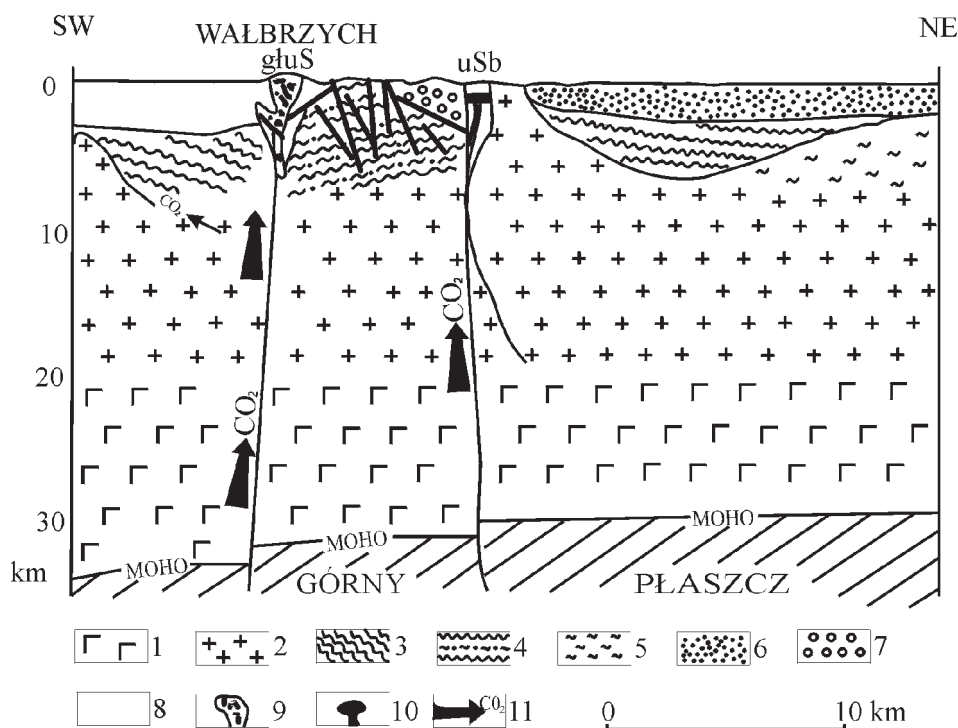
Na rys. 3.10 pokazane są najbardziej typowe wartości δ¹³C(CO₂) różnego pochodzenia oraz dyskutowane w następnym podrozdziale wartości mierzone w Polsce. Ze względu na szereg omówionych wyżej czynników zaburzających, rzeczywiste zakresy wartości δ¹³C mogą być znacznie szersze. Z tych względów określenie genezy CO₂ jedynie w oparciu o mierzone wartości δ¹³C jest zazwyczaj niemożliwe.



Rys. 3.10. Typowe zakresy składu izotopowego węgla w CO₂ w zależności od jego pochodzenia oraz zakresy wartości obserwowanych w Polsce.

3.6.2. Geneza dwutlenku węgla

Genezę naturalnego dwutlenku węgla bardzo często można określić bezpośrednio przez rozpoznanie litologii utworów z których się on wydobywa i w głębszej budowy geologicznej rejonu badań. Takim przykładem może być obszar S u d e t ó w, gdzie bogate występowanie CO_2 w szczawach związane jest ze skałami magmowymi, a więc CO_2 jest uważany również za pochodzący z magmy (Fistek, 1977; Teisseyre, 1954). Omówione poniżej wyniki oznaczeń składu izotopowego (Lis i Hałas, 1980) są zgodne z powyższą hipotezą. Również kilka oznaczeń stosunku $^3\text{He}/^4\text{He}$ wskazuje na magmowe pochodzenie dwutlenku węgla w tym obszarze (Ciężkowski i in. 1992). Tak więc magmowe pochodzenie CO_2 w Sudetach nie wydaje się budzić wątpliwości (rys. 3.11). Należy zaznaczyć, że zgodnie z wyjaśnieniem zawartym w pracy Lisa i Hałasa (1980) wcześniejsze rezultaty pomiarów $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ prezentowane w pracy Dowgiałły (1978) należy pominąć, gdyż były obarczone grubym błędem laboratoryjnym.



Rys. 3.11. Zasilanie w endogeniczny dwutlenek węgla niecki wałbrzyskiej i obszarów przyległych, wg Kotarby (1988).

1 – warstwa bazaltowa skorupy; 2 – warstwa granitowo-gnejsowa skorupy; 3 – archaiczne i proterozoiczne skały metamorficzne (paragnejsy, amfibolity i łupki łyszczykowe); 4 – gnejsy górnoproterozoiczne; 5 – serpentynity; 6 – skały osadowe od kambru do dolnego karbonu; 7 – skały osadowe dewonu i dolnego karbonu; 8 – skały osadowe niecki wałbrzyskiej; 9 – waryscyjskie skały magmowe; 10 – trzeciorzędowe bazalty i tufy bazaltowe pod pokrywą utworów kenozoicznych; 11 – kierunek migracji endogenicznego dwutlenku węgla; głuS – główny uskók śródsudecki; uSb – sudecki uskók brzeżny.

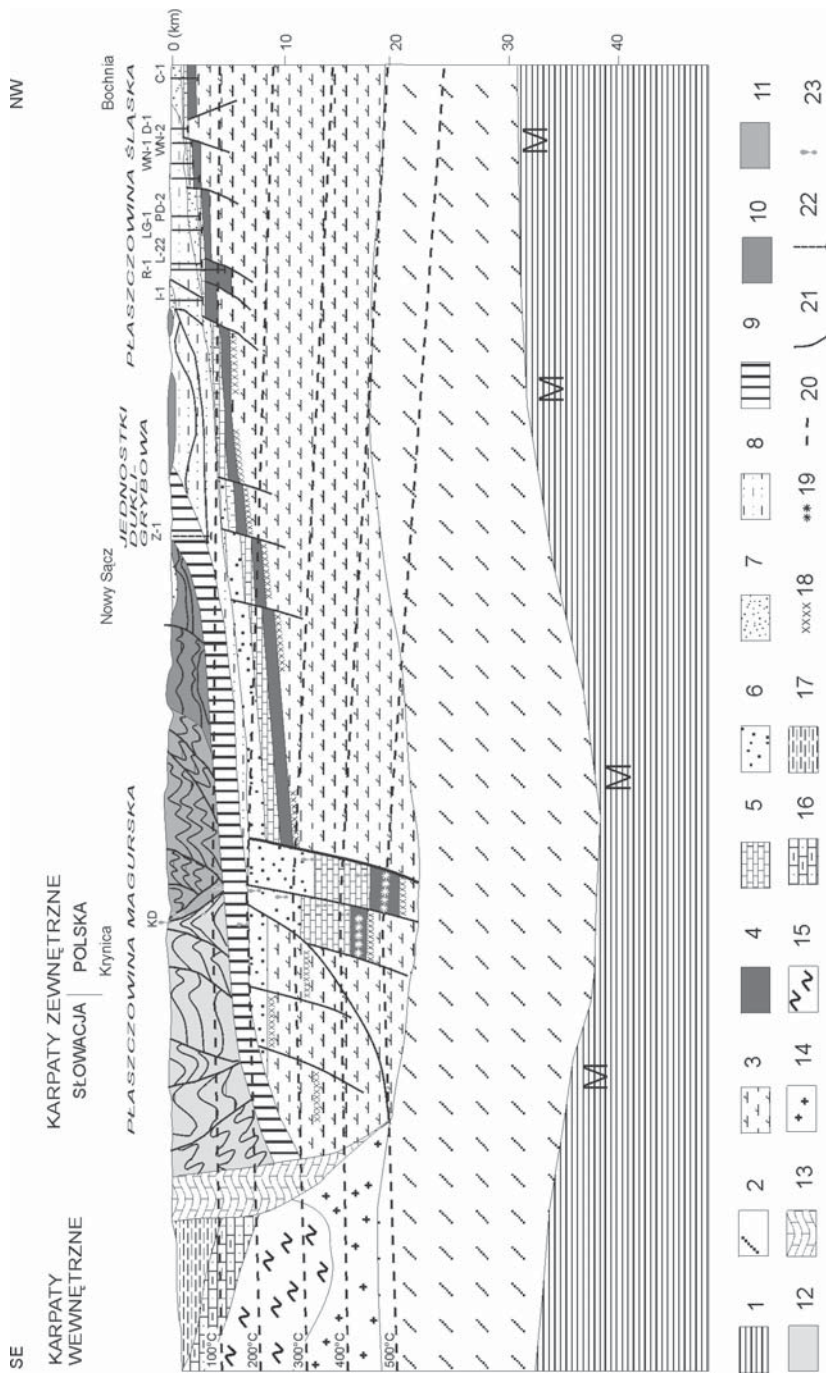
Wspomniane wyżej badania składu izotopowego CO₂ związanego ze szczawami w Sudetach wykazały wartości δ¹³C w granicach od -11‰ do -4‰, wydając się potwierdzać jego magmowe pochodzenie (Lis i Hałas, 1980). Najbardziej ujemne wartości δ¹³C stwierdzono w Szczawnie Zdroju, przypisując to możliwości częściowego pochodzenia CO₂ z wulkanicznie zmetamorfizowanych węgli (Lis i Hałas, 1980). Również trzy oznaczenia stosunku ³He/⁴He w próbkach CO₂ pobranego w Dusznikach Zdroju i Polanicy Zdroju wykazały pochodzenie z magmy (Ciężkowski i in., 1992). Otrzymane wartości wynosiły 243×10⁻⁸, 242×10⁻⁸ i 389×10⁻⁸, tj. znacznie więcej niż podana wyżej wartość charakterystyczna dla skorupy ziemskiej (2×10⁻⁸). Te wartości są oczywiście niższe niż typowy stosunek dla magmy (1,1×10⁻⁵), gdyż w czasie długiej wędrówki gazu do powierzchni ziemi skład izotopowy helu ulega modyfikacji przez ⁴He wydzielany w skorupie Ziemi wskutek rozpadu niektórych pierwiastków promieniotwórczych z rodzin uranu i toru.

Zupełnie inaczej przedstawia się geneza CO₂ w Karpatach fliszowych, dla których były przedstawiane różne hipotezy i gdzie rzeczywiście są obserwowane przejawy CO₂ o zróżnicowanej genezie. W przypadku przejawów CO₂ w Krynicy Zdroju wyrażane były poglądy o jego pochodzeniu z utleniania bituminów, czyli o organicznej genezie (Nowak, 1938), magmowej (Świdziński, 1965, 1972) i metamorficznej (Leśniak, 1985, 1998; Ciężkowski i in., 1999a). Dotąd wśród polskich geologów przeważał zdezaktualizowany już pogląd Świdzińskiego (1965, 1972) o dominującym pochodzeniu dwutlenku węgla z procesów wulkanicznych (magmaowych).

Podobnie jak w przypadku Sudetów, należy pominąć pierwsze rezultaty oznaczeń δ¹³C prezentowane przez Dowgiałę i in. (1978) oraz Dowgiałę (1978). Jednak dalsze badania izotopowe wykazały znaczne zróżnicowanie składów izotopowych CO₂, od -1‰ do -9‰ dla CO₂ (Lis i Hałas, 1980; Leśniak, 1985, 1998; Ciężkowski i in., 1999a), z wyjątkiem źródła w Rabe, gdzie stwierdzono -16‰ (Lis i Hałas, 1980) (p. rys. 3.10).

Najcięższe izotopowo wartości, bliskie -1‰, stwierdzono w krynickich zuberach, co wykazało pochodzenie metamorficzne CO₂ z rozkładu termalnego skał węglanowych i wykluczyło hipotezę Świdzińskiego (Lis i Hałas, 1980). Dalsze badania składu izotopowego CO₂ (Leśniak, 1985; Ciężkowski i in. 1999a) potwierdziły wcześniej uzyskane wartości δ¹³C w odwiertach Zuber, oraz wykazały podobne wartości w suchych ekshalacjach Jastrzębika i Złockiego (M. Duliński, niepublikowane), potwierdzając metamorficzne pochodzenie tego gazu. Te najcięższe izotopowo wartości δ¹³C można uważać za reprezentatywne jako prawdopodobnie nie zmienione lub słabo zmienione wskutek oddziaływania z wodą (Leśniak, 1998).

Bardziej ujemne wartości δ¹³C w przypadku większości szczaw karpaccich były początkowo interpretowane przez Lisa i Hałasa (1980) jako wskazujące na współdziałanie CO₂ pochodzenia magmowego. Jednak różne modele frakcjonowania węgla między CO₂ i HCO₃⁻ czasie wędrówki CO₂ do powierzchni wykazują modyfikację składu izotopowego CO₂ w kierunku bardziej ujemnych wartości (Leśniak, 1985, 1998; Bączek, 2001), co raczej wyklucza hipotezę Lisa i Hałasa (1980) o pochodzeniu magmowym CO₂ w Karpatach fliszowych w przypadkach wartości δ¹³C ok. -8‰. Tak więc, pochodzenie CO₂, zwłaszcza w obszarze płaszczowiny magurskiej, jest niewątpliwie generalnie związane z termicznym rozkładem skał węglanowych. Według Oszczyпки (1998) głównym źródłem CO₂ są skały mezozoiczne i paleozoiczne platformy jak również klastyczne utwory paleogenu i dolnego miocenu (rys. 3.12). Pogląd o dominującym udziale w karpac-



Rys. 3.12. Wądoływanie się dwutlenku węgla rejonu Krynicy Zdroju na tle głębokiego przekroju geologicznego przez polskie Karpaty (wg Oszczyplki i Zubera, 2002).

1 – górny płaszcz, 2 – dolna skorupa, 3 – górną skorupa, 4 – paleozoik, 5 – mezozoik, 6 – paleogen i dolny miocen, 7 – baden i sarmat, 8 – jednostka słaśko-podśląska, 9 – jednostki Dukli i Grybowa, 10 – strefa Raeczy i Siar, 11 – strefa bystrzycka, 12 – strefa krynicka, 13 – Pieniński Pas Skalfkowy, 14 – Vahicum, 15 – Tatricum, 16 – Fatricum, 17 – flisz podhalański, 18 – wysokoporowe podłoże, 19 – horyzont niskoporowy, 20 – izotermny, 21 – uskoki i nasunięcia, 22 – odwierty, 23 – ascenzja CO₂, M – Moho, KD – dyslokacja krynicka.

kich szczawach, a zwłaszcza w Krynicy Zdroju, CO₂ pochodzenia metamorficznego, wysunięty przez Leśniaka (1985, 1998), podzielany jest przez Zuber (1987), Ciężkowskiego i in. (1999a) i Oszczypkę i Zuber (2002).

Należy jeszcze dodać, że Lis i Hałas (1980) w swojej hipotezie magmowej CO₂, zwłaszcza w wodach Szczawnicy, kierowali się bliską obecnością intruzji andezytowych. Jednak opierając się na badaniach wieku andezytów (Birkenmajer i Pecskey 1999) oraz wieku nasunięć karpackich, andezyty te można uznać za oderwane od swojego podłoża (Oszczytko i Zuber, 2002). Również skład chemiczny wód mineralnych Szczawnicy nie wykazuje związku z andezytami (Leśniak, 1998). Oba te fakty osłabiają hipotezę magmowego pochodzenia CO₂ w Szczawnicy i Krościenku.

Określenie genezy gazów kopalnianych, w tym CO₂, wymaga badania szeregu parametrów (Kotarba, 2001; Kotarba i Rice, 2001). Jednak dla celów porównawczych na rys. 3.10 podano najczęściej obserwowane wartości δ¹³C(CO₂) w polskich kopalniach węgla (dane pochodzą głównie z obszaru zagłębia wałbrzyskiego) Sporadycznie obserwowano także wartości dochodzące do +26‰ (Kotarba, 2001; Kotarba i Rice, 2001).

Należy jeszcze dodać, że większość chlorkowych szczaw karpackich ma składy izotopowe wskazujące na obecność wody przypuszczalnie uwolnionej z minerałów ilastych w procesach metamorficznych utworów fliszowych (Dowgiałło, 1980; Leśniak, 1980; Zuber, 1987; Zuber i Grabczak, 1985). Tak więc, obecność wody metamorficznej może być uważana za pośrednie potwierdzenie obecności CO₂ pochodzenia metamorficznego. Ostatnio została wysunięta hipoteza o diagenetycznym pochodzeniu większości szczaw chlorkowych w Karpatach fliszowych (Oszczytko i Zuber, 2002). Ta hipoteza jest także zgodna z hipotezą metamorficznego pochodzenia CO₂, gdyż zarówno diagenesa jak i metamorfizm dotyczą w tym przypadku skał osadowych, chociaż zachodzą na różnych głębokościach.

Rekonesansowe badania gazów szlachetnych towarzyszących CO₂ w szczawach karpackich wykazały istnienie do ok. 10% helu pochodzenia magmaowego (Leśniak i in., 1997). Tak więc, nie można w Karpatach całkowicie wykluczyć pewnego udziału CO₂ pochodzącego z magmy. Jednak także stosunek CO₂/³He, wynoszący ok. 2×10¹¹, sugeruje dominujące pochodzenie CO₂ ze skorupy ziemskiej (Leśniak, 1998).

Zgodnie z poglądem Lisa i Hałasa (1980), skład izotopowy CO₂ w Rabem (-16‰) sugeruje, że w niektórych rejonach może występować gaz biogeniczny. Według tych autorów skład izotopowy CO₂ w wodach Rymanowa Zdroju i Lubatówki ma odpowiednio wartości od 0 do ok. +13‰ i ok. +18‰, co jest przypuszczalnie związane z wymianą izotopową między CO₂ i metanem w podwyższonych temperaturach.

Powyższy zwięzły przegląd pokazuje, że w przypadku wielu zbadanych występowania CO₂, zarówno w postaci suchych ekshalacji jak i w stowarzyszeniu ze szczawami, geneza gazu została rozpoznana. Jednak szereg innych występowania CO₂ nie zostało dotychczas zbadanych, a więc dalsze badania izotopowe mogą być niezbędne dla określenia genezy gazu, co ma duże znaczenie poznawcze, i może mieć znaczenie dla dokumentowania zasobów, gdyż np. złoża biogenicznego CO₂ może ulec szybszemu wyczerpaniu, niż złoża pochodzenia magmowego lub metamorficznego.

Reasumując można stwierdzić, że w Sudetach występuje CO₂ pochodzenia magmowego (czyli z płaszcza Ziemi), a w Karpatach dominuje CO₂ pochodzący z metamorfizmu lub diagenetyki skał węglanowych (czyli ze skorupy Ziemi). Nie można jednak wykluczyć w drugim z przypadków pewnego udziału CO₂ pochodzenia magmowego. Dwu-

tlenek węgla w Rabem jest przypuszczalnie biogeniczny, co jest raczej dziwne z uwagi na obecność domieszki wody dehydratacyjnej w źródłach szczaw tej miejscowości; w każdym razie można wykluczyć tu związek CO₂ z masywem wulkanicznym Vihorlatu, jak to sugerowali Świdziński (1965) i Poprawa (1970, 1979). Nie jest natomiast jasne pochodzenie CO₂ w szczawach Iwonicza Zdroju i Rymanowa Zdroju, chociaż występują w nich domieszki wód dehydratacyjnych.

3.7. WYKORZYSTANIE DWUTLENKU WĘGLA

Możliwości wykorzystania dwutlenku węgla są dość szerokie i dotyczą wielu dziedzin. Ogólny przegląd tych możliwości znajduje się m.in. w pracach Madeyskiego (1979), Omińskiego (2001), Skulimowskiego (1981), Straburzyńskiego (1997) oraz na licznych internetowych stronach www. Z najważniejszych wymienić można:

- 1) zastosowanie w przemyśle:
 - a) do celów gaśniczych w gaśnicach, agregatach gaśniczych i stałych instalacjach,
 - b) w technice chłodniczej i klimatyzacji jako płyn roboczy,
 - c) do spawania w osłonie CO₂ lub w mieszaninie z argonem,
 - d) do produkcji form odlewniczych,
 - e) do poprawy właściwości stali (odwęglanie),
 - f) do ekstrakcji lantanowców z rud,
 - g) do czyszczenia różnych zabrudzeń z wielu materiałów (jako rozpuszczalnik),
- 2) zastosowanie w przemyśle spożywczym:
 - ze względu na bakteriostatyczne działanie:
 - a) do nasycania napojów i wód butelkowanych (tu także dla walorów smakowych),
 - b) w przechowywalnictwie plonów i produktów spożywczych,
 - ze względu na możliwość uzyskania niskich temperatur:
 - c) do mrożenia i transportu produktów spożywczych,
 - d) do produkcji lodów jadalnych,
 - e) przy produkcji serów podpuszczkowych,
 - ze względu na inne walory:
 - e) w browarnictwie,
 - f) do „nawożenia” upraw szklarniowych i akwariowych,
 - g) do produkcji monoglicerydów (związków poprawiających właściwości żywności),
- 3) zastosowanie w lecznictwie:
 - a) wodne kąpiele kwasowęglowe (naturalne i sztuczne; pełne, półkąpiele i częściowe),
 - b) suche kąpiele kwasowęglowe (zbiorowe i indywidualne; kąpiele nasiadowe),
 - c) kuracja pitna,
 - d) iniekcje podskórne,
 - e) sterylizacja ran,
 - f) krioterapia,
 - g) inhalacje (głównie w subterraneoterapii),

4) inne zastosowania:

- a) produkcja biopaliwa z alg żywionych CO_2 ,
- b) suszenie i impregnacja drewna,
- c) farbowanie tekstyliów,
- d) produkcja papieru („pranie” celulozowych miazg),
- e) przemysł kosmetyczny (mieszanie różnych faz materiałów),
- f) neutralizacja ścieków, i in.

W większości z przedstawionych powyżej przypadków wykorzystywany jest sztuczny dwutlenek węgla. Naturalny CO_2 znalazł zastosowanie w zakresach opisanych głównie symbolami: 2a, 3a (większość uzdrowisk), 3b (kąpiele zbiorowe – Długopole Zdrój, Krynica Zdrój, Kudowa Zdrój), 3c (uzdrowiska ujmujące szczawy), a także 1a, 1c, 2f i in.

Wykorzystywanie endogenicznego dwutlenku węgla zaczęło się już w latach 60-tych XIX w., kiedy to rozpoczęto skraplanie gazu.

Suche kąpiele w CO_2 – dość rzadki zabieg – zaczęto stosować w naszym kraju od 1873 r. w Krynicy Zdroju. *Kąpiele gazowe wydają się w łazience przy źródłu Głównym. Kwas węglowy przeprowadza się rurą ze źródła Głównego do obszernej wanny, a gdy ta się gazem zupełnie wypełni (o czym przekonywuje się za pomocą zapalonego stoczka, który zanurzony w wannie, gaśnie), chory w ubraniu do niej wchodzi. Ze względu na możliwość zatrucia przez wdychanie kwasu węglowego, kąpiele te odbywają się pod stosownym nadzorem* (Kopff, 1890). Zabiegi takie – w formie już unowocześnieonej – wydawane są do dziś tylko w kilku uzdrowiskach (rys. 3.13).



Rys. 3.13. Pomieszczenie zbiorowych suchych kąpielii CO_2 w Starych Łazienkach Mineralnych w Krynicy Zdroju (fot. Wojciech Ciężkowski).



Rys. 3.14. Zakład Produkcji CO₂ w Dusznikach Zdroju działający od 1924 r. (fot. Wojciech Ciężkowski).

Ciekły gaz zaczęto produkować w 1924 r. w Dusznikach Zdroju (rys. 3.14). W latach 1949-56 działała w Krynicy Zdroju wytwórnia ciekłego gazu i suchego lodu przy odwiercie Zuber II, wytwarzająca średnio na dobę ok. 1.150 kg suchego lodu oraz ok. 90 kg ciekłego CO₂. W związku z jej likwidacją, na początku lat sześćdziesiątych rozpoczęto prace rozpoznawcze nad możliwym wykorzystaniem suchych ekshalacji dwutlenku węgla w rejonie Złockiego (Bogacz i in., 1962), nie zakończone jednak dotąd wdrożeniem. Obecnie funkcjonują w Polsce dwie wytwórnie sprężające endogeniczny dwutlenek węgla. W Krynicy Zdroju Wytwórnia CO₂ Uzdrowiska Krynica-Żegiestów S.A. produkuje rocznie ok. 200 t ciekłego dwutlenku węgla, głównie na potrzeby własne (nasycanie wód w rozlewni – rys. 3.15 – i suche kąpiele, ponad 90% produkcji), w Dusznikach Zdroju natomiast Zakład Produkcji CO₂ skrapla rocznie ok. 1.000 t gazu, z czego do celów rozlewniczych wykorzystywane jest tylko ok. 15% produkcji. Cena sprzedaży 1 kg skroplonego naturalnego CO₂ (styczeń 2002 r., ceny netto) wynosi 2,5 zł w Krynicy Zdroju oraz 0,8-1,1 zł w Dusznikach Zdroju. Dla porównania dwutlenek węgla uzyskany w wyniku procesów chemicznych (głównie przy produkcji nawozów sztucznych) nabyć można w zależności od wielkości dostaw od 0,8-0,9 zł/kg u producentów do 2,0-2,8 zł/kg w rozlewniach gazu i hurtowniach.

W sumie w Polsce skrapla się ok. 3% naturalnie wydobywającego się endogenicznego dwutlenku węgla.

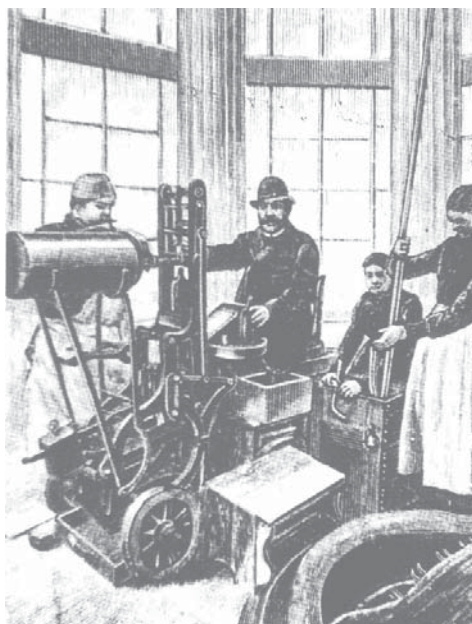
W przeszłości brano pod uwagę również wydobywanie dwutlenku węgla z karpackich otworów naftowych (Chajec, 1969), a także gazu zakumulowanego w dolnośląskich zło-



Rys. 3.15. Różne rodzaje wód rozlewanych przez Uzdrowisko Krynica-Żegiestów S.A. Wszystkie wody nasycane są naturalnym, endogenicznym dwutlenkiem węgla z własnego złoża.

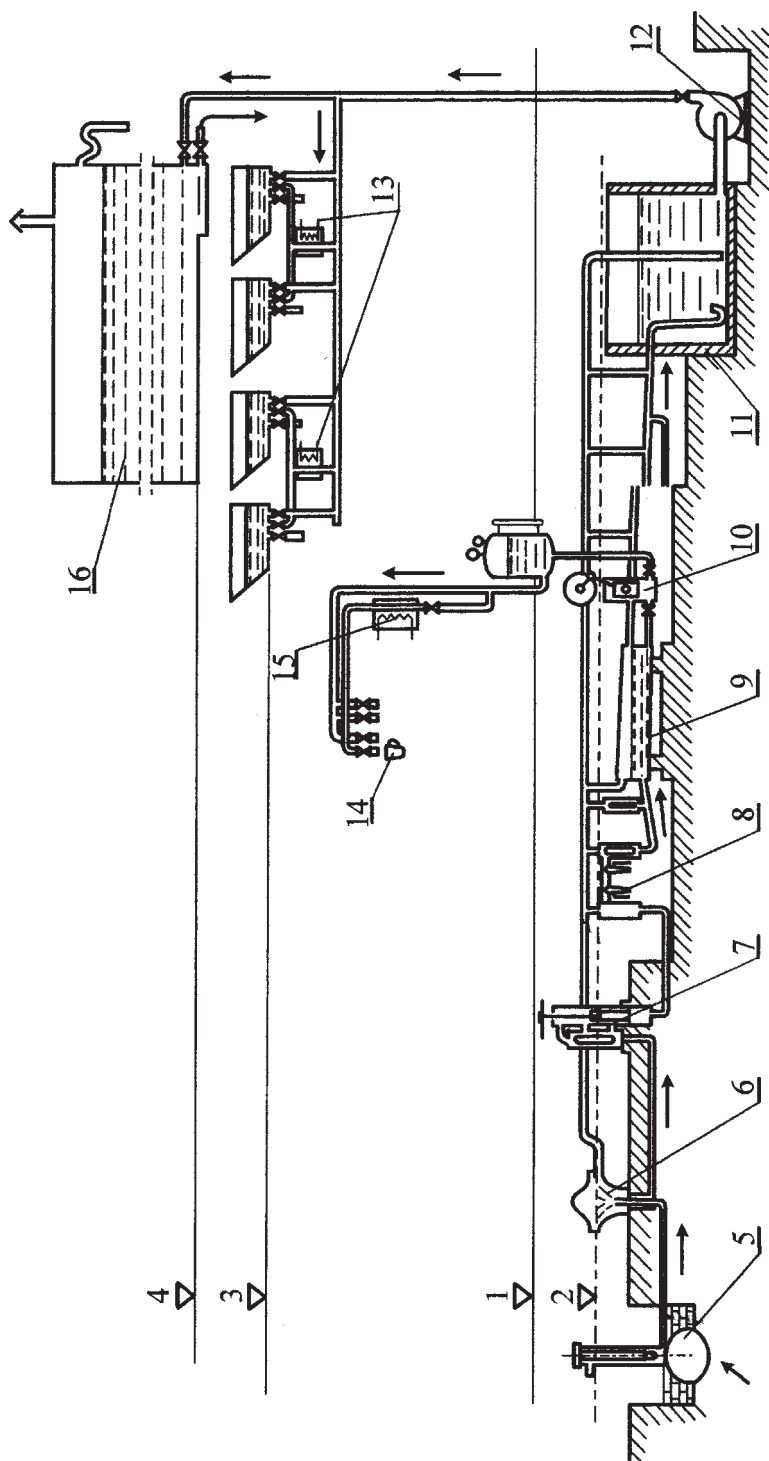
żach węgla kamiennego, w związku z czym w Nowej Rudzie zainstalowano nawet urządzenia do skraplania gazu w skali półtechnicznej (Duliński i Ropa, 1982).

Warto wspomnieć, że od lat sześćdziesiątych do siedemdziesiątych XX w. w Tyliczu funkcjonowała specjalna instalacja doświadczalna do produkcji glonów *Chlorella ironodesmus* dla celów spożywczych. Prowadzone tu w latach 1972-76 badania w ramach programu INTERKOSMOS miały być wykorzystane do uzyskania białka z CO_2 wydychanego przez kosmonautów w warunkach kosmicznych. Podobna instalacja miała też powstać w Grabinie (informacja ustna prof. Adama Wiernego, b. pracownika Instytutu Zootechniki w Krakowie).



W historii wykorzystania dwutlenku węgla w rozlewnictwie szczególną rolę odegrał J.A. Hecht, pierwszy dzierżawca uzdrowiska w Krynicy Zdroju w 1805 r., a potem dzierżawca rozlewni we Franciszkowych Łażniach (1822-51) i Karlowych Warach (1843-46) w Czechach. Opatentował on sposób napełniania butelek wodą mineralną w atmosferze CO_2 wraz z odpowiednim urządzeniem (rys. 3.16). W Krynicy Zdroju sposób taki wprowadzono do produkcji w 1858 r., a powszechnie w przemyśle rozlewniczym jest on stosowany do dziś (Ciężkowski i Kucharski, 1993). W niektórych uzdrowiskach, w któ-

Rys. 3.16. Urządzenie J. A. Hechta do napełniania butelek wodą w atmosferze dwutlenku węgla (wg Križka, 1987).



Rys. 3.17. Instalacja becznieniowa i gazoszczelna dla szczerw eksploatowanych w Szczawnie Zdroju (wg Madeyskiego, 1979).
 1 – poziom terenu, 2 – normalny poziom przelewowy źródła, 3 – poziom łazienek, 4 – poziom zbiorników głównych, 5 – ujęcie dzwonne systemu Scherrera, 6 – waza obserwacyjna, 7 – regulator przelewu, 8 – stanowisko rozlewnicze, 9 – zbiornik wody pitnej, 10 – pompa tłokowa z hydroforu, 11 – zbiornik pośredni wody kapielowej, 12 – pompa, 13 – podgrzewacz wody mineralnej, 14 – pijalnia, 15 – podgrzewacz wody pitnej, 16 – główne zbiorniki wody mineralnej.

rych eksploatuje się szczawy (np. Krynica Zdrój, Szczawno Zdrój), CO₂ wykorzystywany jest jako poduszka gazowa w instalacjach i zbiornikach wód (rys. 3.17). Zasady projektowania instalacji gazowych dla dwutlenku węgla w uzdrowiskach przedstawili m.in. Antonowicz i in. (1978) i Madeyski (1979).

Norma PN-C-84909 wprowadza podział s z t u c z n e g o dwutlenku węgla na trzy rodzaje: S – spożywczy, M – medyczny i T – techniczny, oraz sześć gatunków – o zawartości CO₂ od 99,0% do 99,998%. Norma ta dopuszcza inne gatunki CO₂ według uzgodnień pomiędzy dostawcą a odbiorcą. Dwutlenek węgla n a t u r a l n y ze złóż w Dusznikach Zdroju i Krynicy był przedmiotem nieobowiązującej już branżowej normy BN-78/9567-17, która zalecała jego zawartość min. 99% obj. Najnowsza norma PN-EN 936:2000 „Chemikalia do uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia – Dwutlenek węgla” (polska wersja normy europejskiej) zaleca najniższą zawartość CO₂ w gazie przeznaczonym do nasycania wód i napojów, zarówno sztucznego, jak i naturalnego, na 99,7% obj. International Society of Beverage Technologists zaleca stosowanie gazu o zawartości 99,9% obj. (Latour, 2001).

PN-Z-11001-1:1999 „Butelkowane naturalne wody mineralne i lecznicze – Terminologia i klasyfikacja” pod względem zawartości CO₂ wydziela:

a) butelkowane naturalne wody mineralne lub lecznicze nie nasycone dwutlenkiem węgla,

b) butelkowane naturalne wody mineralne lub lecznicze:

o niskiej zawartości dwutlenku węgla (poniżej 2.500 mg CO₂/dm³),

o średniej zawartości dwutlenku węgla (2.500-4.000 mg CO₂/dm³),

o wysokiej zawartości dwutlenku węgla (powyżej 4.000 mg CO₂/dm³).

Skroplony dwutlenek węgla transportowany jest w autocysternach, cysternach kolejowych (21,5 i 47 t) oraz butlach stalowych (5, 20 i 30 kg) posiadających dopuszczenie do eksploatacji przez odpowiedni Dozór Techniczny, przechowywany zaś może być w butlach lub zbiornikach ciśnieniowych stałych lub przenośnych. Trwałość parametrów tak transportowanego i przechowywanego gazu wynosi według niektórych producentów 12 miesięcy. Uzdrowiskowe wytwórnie CO₂ w Dusznikach Zdroju i Krynicy Zdroju magazynują skroplony gaz w stałych zbiornikach o pojemności odpowiednio 40 i 25 t. Ze zbiorników tych lub bezpośrednio ze sprężarek napełniane są i sprzedawane stalowe butle o pojemności 6, 20 lub 30 kg.

4. WYSTĘPOWANIE ENDOGENICZNEGO DWUTLENKU WĘGLA

4.1. OBSZARY WYSTĘPOWANIA ENDOGENICZNEGO DWUTLENKU WĘGLA W POLSCE

Przemieszczający się ku powierzchni endogeniczny dwutlenek węgla najczęściej nasycza napotkane powszechnie występujące wody podziemne tworząc szczawy i wody kwasowęgłowe. Występowanie tego typu wód w świecie wiąże się generalnie z obszarami aktywności tektonicznej (Barnes i in., 1984). W Europie również widoczny jest związek występowania wód wzbogaconych w CO₂ z zasięgiem młodych gór fałdowych, przejawami młodego wulkanizmu oraz przebiegiem dyslokacji. Na pozostałym obszarze wody takie występują rzadziej, będąc i tak zasilane w ten gaz z podłoża (Carlé, 1975; Jetel, 1968; Michel, 1997).

Generalnie zasada ta dotyczy także szczaw występujących w Polsce i w krajach sąsiednich (rys. 4.1); jednak jak już wspomniano w rozdz. 3.6, oprócz gazu juwenilnego (magmaowego) ostatnio potwierdzono tu występowanie również CO₂ pochodzenia metamorficznego. Tak więc gaz ten jest genetycznie niezależny od wód, które nasycza.

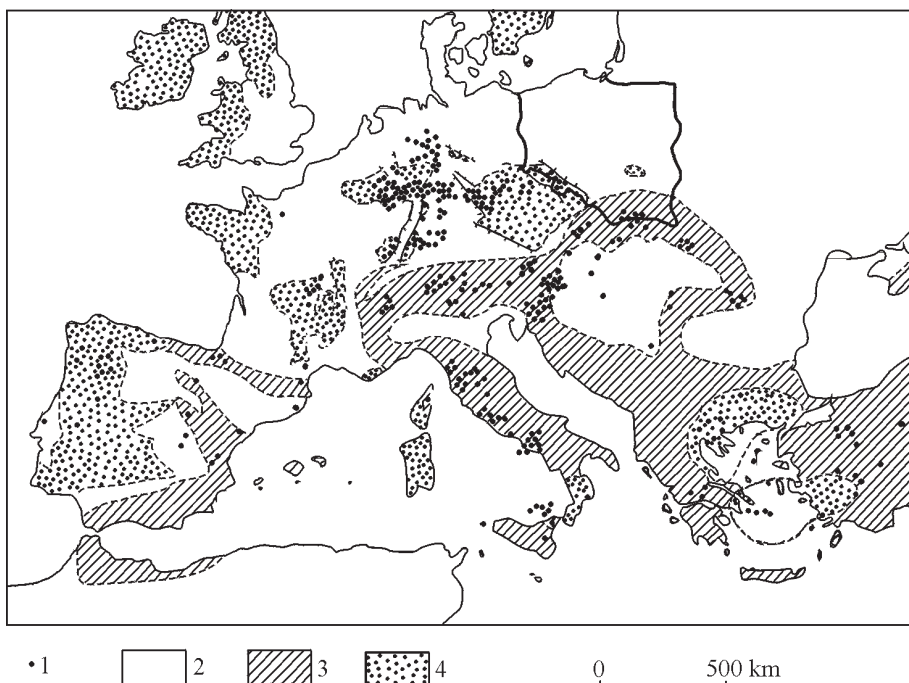
Na obszarze Polski wody wzbogacone w dwutlenek węgla występują w obrębie trzech regionów (wydzielonych przez Paczyńskiego i Płochniewskiego, 1996) – zewnątrzkarpackiego, sudeckiego i bloku przedsudeckiego (p. rys. 2.1). Szczawy tworzą w nich sześć subregionów i rejonów; niektóre z nich mają przedłużenie na obszar Republiki Słowacji lub Republiki Czeskiej.

Zbiorczą charakterystykę poszczególnych obszarów przedstawia tab. 4.1, a ich sumaryczna powierzchnia wynosi ok. 1.400 km².

4.1.1. Region karpacki

Szczawy w obrębie polskiej części Karpat zewnętrznych występują w trzech obszarach (rys. 4.2):

- subregion popradzki,
- rejon iwonicki oraz
- rejon bieszczadzki.



Rys. 4.1. Polska na tle występowania szczaw w Europie wg Michela (1997).
1 – wypływy szczaw, 2 – pokrywy skał osadowych, 3 – obszary fałdowań alpejskich, 4 – stare masywy krystaliczne.

Sumaryczna liczba przejawów naturalnego dwutlenku węgla w regionie karpackim uwzględniona w tab. 4.1. wynosi 320. Nie jest to liczba pełna. Poprawa i in. (1990) szacują liczbę wystąpień szczaw na ok. 185, zaś w samym regionie muszyńskim liczbę szczaw Chrząstowski i Ostrowicka (1979) określają na ok. 150. Można przypuszczać, że liczba ta jest większa biorąc np. pod uwagę fakt, że szczegółowa inwentaryzacja hydrogeologiczna zlewni samej Krynicyzanki doprowadziła do opisania 79 istniejących przejawów szczaw (Ciężkowski i in., 1999a), przy tylko 50 zlokalizowanych w przeszłości (Świdziński, 1965, 1971, 1972).

4.1.1.1. Subregion popradzki

Subregion popradzki, w którym występuje największa liczba przejawów szczaw w kraju, tworzy wydłużony obszar wzdłuż południowej granicy państwa. Ciągnie się on

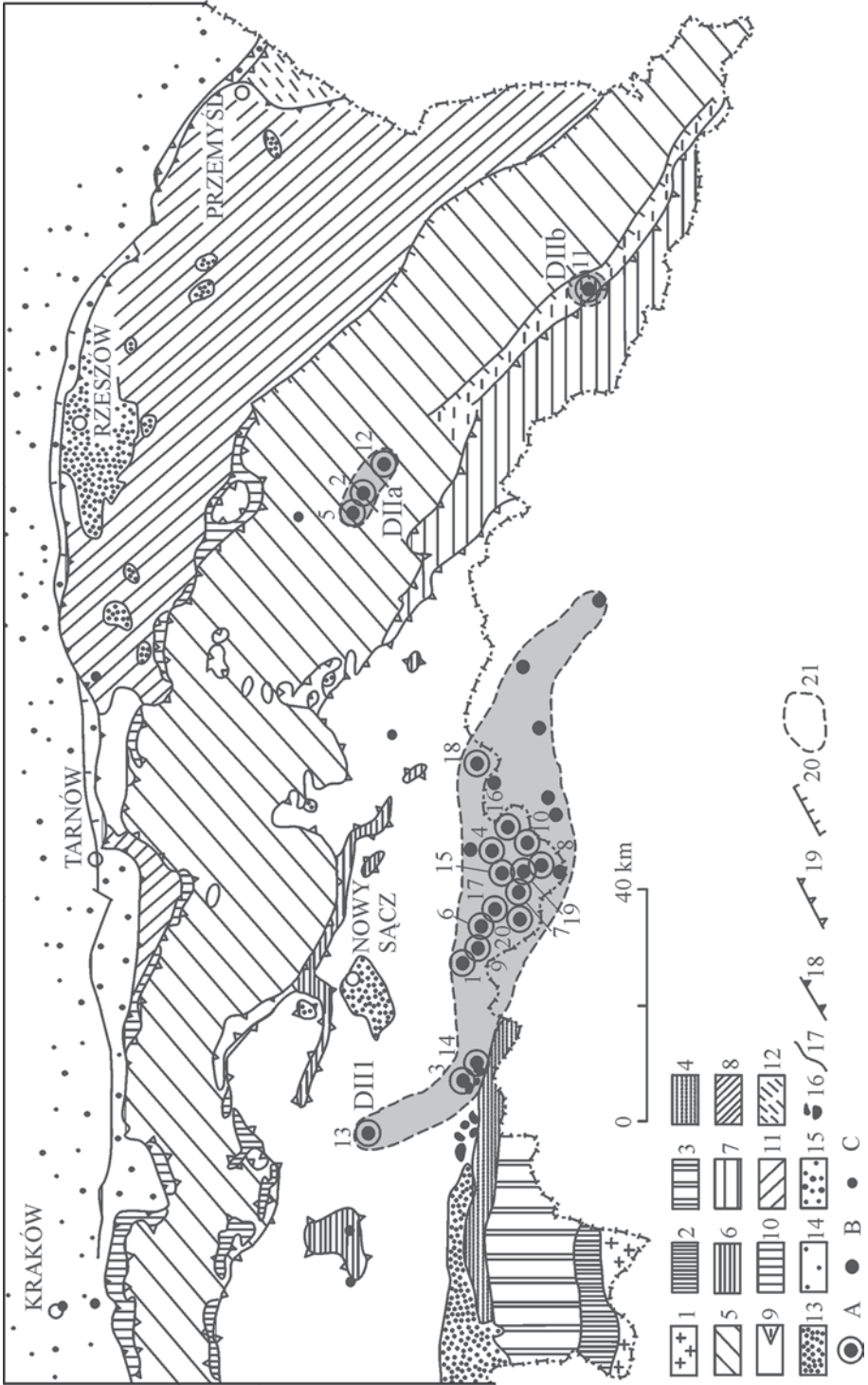
----->

Tabela 4.1. Generalna charakterystyka szczaw występujących w poszczególnych obszarach w Polsce wraz z szacunkową ilością endogenicznego dwutlenku węgla wydostającego się na powierzchnię w wydzielonych obszarach.

Sporządzono na podstawie licznych dokumentacji hydrogeologicznych, zbiorów danych z poszczególnych Uzdrawiskowych Zakładów Górniczych oraz obszernej bazy danych Zakładu Geologii i Wód Mineralnych Wydziału Górniczego PWr.

| Subregion lub rejon | Piętro | Powierzchnia km ² | Liczba przejawów szczeni ¹ | | W tym złóża wód leczniczych | Charakterystyka wód | | Zawartość CO ₂ (ozn. karatem) | | Suma ilości szczeni wg wydobycia (zasobów) 10 ³ m ³ /rok | Wykładnik gazowy z wydobycia (zasobów) m ³ /m ³ | Suma wydajności CO ₂ z wód: | | | | Razem wydajność CO ₂ z wód i eksploatacji | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------|--|----------------------------------|--|---|----------------------|--|---|--|---------------------|--------------|----------------------|--|-------------------|-------------|
| | | | źródła ² | odwier-ty ³ | | minera-lizacja g/dm ³ | główne typy wód | min | max | | | rozpuszcz. i gazowy | z eksploatacji | tylko z wód | z wód i eksploatacji | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
| region karpaccki | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| subregion popradzki | kredy-trzeciorzędu | 863 | 141 (3) | 49 (27) | Głębockie, Krocienko, Krynica, Łomnica Zdrój, Miłk, Muszyna ⁴ , Pivniczna Zdrój, Powroźnik, Szczawina, Szczawica, Tylicz, Wierchomla ⁵ , Wysowa, Zegiestów Zdrój | 0,5-10,2 | HCO ₃ -Ca-Mg HCO ₃ -Ca-Na HCO ₃ -Ca | B, Fe, CO ₂ | 320 | 534 (774) | 0,002-144,5 | 1,13 (1,57) | 2,59 (6,20) | 20 | 1,74 (3,5) | 3,72 (7,77) | 25,5 (31,3) | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| rejon iwonioki | | 18 | 3 (6) | 9 (6) | Iwonicza Zdrój, Lubatówka, Rymanów Zdrój | 0,7-20,8 | Cl-HCO ₃ -Na | B, Br, F, I, CO ₂ | ns | 1320 (479) | 0,2-0,23 | 0,03 (0,11) | 0,05 (0,15) | 0,08 (0,26) | 0,08 (0,26) | 0,08 (0,26) | 0,08 (0,26) | 0,08 (0,26) |
| rejon bieszczadzki | | 2 | (2) | (2) | Rabę ⁶ | 0,6-3,25 | HCO ₃ -Cl-Na | F, CO ₂ | 760 | 1582 (265) | | | 0,07 (0,07) | | | | | |
| region sudecki | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| subregion śródsudecki | kredy | 472 | 4 (2) | 11 (11) | Gorzanów ⁷ , Jeleń, Kutowa Zdrój, Polanica Zdrój | 0,4-6,0 | HCO ₃ -Ca HCO ₃ -Ca-Na HCO ₃ -Na-Ca | As, Fe, H ₂ S, Ru, CO ₂ | 300 | 2.780 (4.100) | 1.540 (24.100) | 0,24-7,98 | 1,61 (3,41) | 2,7 (3,4) | 4,31 (8,81) | 4,31 (8,81) | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| rejon izerski | kambry-syluru proterozoiku | 8 | 1 (2) | 2 (5) | Stare Rochowice, Bobrowniki Stare ⁸ , Długopole Zdrój, Duszniki Zdrój, Szczawina | 2,0-6,7 | SO ₄ -HCO ₃ -Na-Ca HCO ₃ -Ca-Mg | CO ₂ | śl. | 2.260 (7) | 410 (457) | 1,83-3,15 | 0,72 (0,79) | 1,82 (2,3) | 2,5 (3,1) | 0,11 (0,69) | 0,11 (0,69) | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| rejon niemodliński | proterozoiku | ? | (1) | (1) | | 10 | HCO ₃ -Na-Mg | Si, CO ₂ | 1.190 (166) | 1.230 (166) | 6,37-44,17 (6,39) | | 3,78 (13) | 8,74 (21,27) | 21,7 (34,27) | 34,25 (56) | 34,25 (56) | 34,25 (56) |
| region bloku przed-sudeckiego | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| RAZEM | | | | | | | | | 2.750 (6.340) | | 3.78 (13) | | 8,74 (21,27) | | 21,7 (34,27) | | 34,25 (56) | |

¹ - tylko uwzględnionych w obliczeniach ilości gazu; ² - ismiejących i (zanikłych); ³ - z Szczawnikiem i Złockiem; wody uznawane za lecznicze w latach: ⁴ - 1963-74, ⁵ - Wierchomla Mała i Wierchomla Duża, 1963-90, ⁶ - 1974-90, ⁷ - 1969-85, ⁸ - 1963-74.



na długości około 60 km, od Wysowej na wschodzie, przez Tylicz, Krynicę Zdrój, Muszynę, Żegiestów Zdrój, Piwniczną Zdrój, Szczawnicę, po Krościenko i Szczawę na zachodzie. Jego szerokość sięga 20 km. Pod względem geograficznym obszar ten leży w większości w obrębie Beskidu Sądeckiego, tylko wschodni kraniec obejmuje Beskid Niski, a kraniec zachodni Beskid Wyspowy. Obszar ten przedłuża się jeszcze ok. 35 km ku SE na teren Słowacji, przez Cigelkę, Bardejovské Kúpele po Šarišský Štiavnik. Cały obszar po stronie polskiej jak i słowackiej znajduje się na północ od pienińskiego pasa skałkowego.

Okonturowanie obszaru występowania szczaw subregionu popradzkiego przedstawione zostało w różnych skalach przez szereg autorów, tak po stronie polskiej (Dowgiałło i in., 1974; Kolago, Płochniewski, Pich, 1971; Paczyński, Płochniewski, 1996; Szpakiewicz, 1980), jak i słowackiej (Franko, Kolářová, 1985). Nieco odmiennie granice te przedstawili Chrzastowski i Węclawik (1986, i in.) oraz Węclawik (1991a, 1991b), wydzielaając tzw. strefy hydrogeochemiczne centralną, przejściową i zewnętrzną (rys. 4.3). W pierwszej z nich znalazły się wystąpienia szczaw położone pomiędzy Piwniczną a Tyliczem, w drugiej zaś szczawy chlorkowe Krościenka, Szczawnicy, Szczawy oraz Wysowej w Polsce, a także Cigelki i Bardejova w Słowacji.

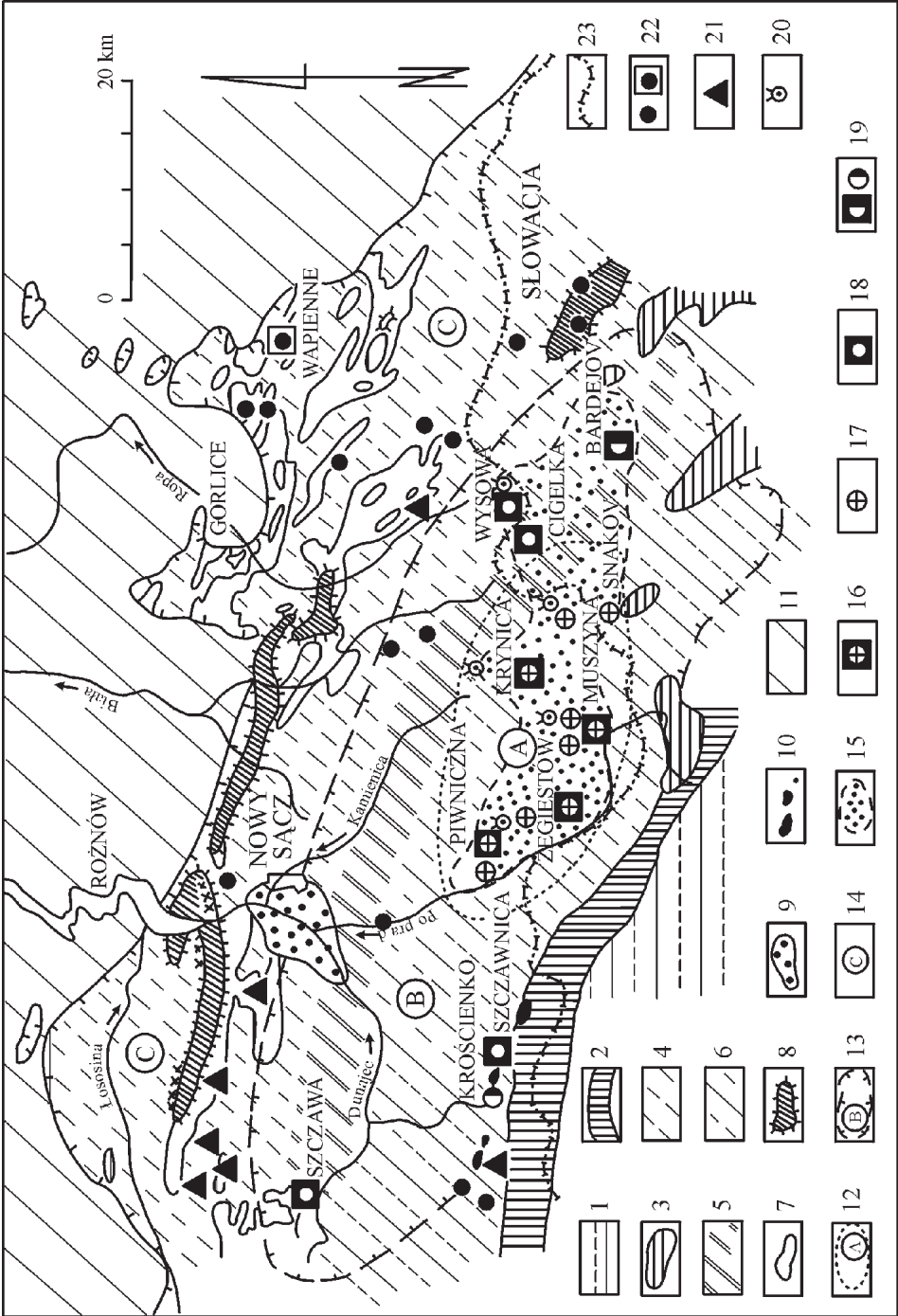
Przedstawione na rys. 4.2 granice występowania wód z dwutlenkiem węgla w regionie popradzkim uwzględniają po stronie polskiej rezultaty najnowszych wierceń. Północną granicę regionu popradzkiego występowania wód nasyconych CO₂ na terenie Polski można opisać linią biegnącą od Wysowej, przez Krzyżówkę, Głębokie do Krościenka, skąd obszar ten pasem wzdłuż doliny Dunajca i Kamienicy ciągnie się po Szczawę. Od Wysowej po Szczawnicę i Krościenko granica południowa biegnie granicą państwa, a następnie brzegiem pienińskiego pasa skałkowego. W tak wyznaczonych granicach region popradzki występowania szczaw obejmuje powierzchnię ok. 860 km² na obszarze Polski oraz dodatkowo ok. 540 km² na obszarze Słowacji.

W obrębie polskiej części subregionu popradzkiego dwutlenek węgla występuje w szczawach, a także tworzy suche ekshalacje.

Rys. 4.2. Wystąpienia szczaw na tle uproszczonej budowy geologicznej Karpat polskich wg Oszczyпки (1995).

1 – trzon krystaliczny Tatr z autochtoniczną pokrywą osadową; 2 – jednostki wierchowce i regłowe Tatr; 3 – flisz podhalański; 4 – Pieniński Pas Skałkowy; 5 – płaszczowina magurska; 6 – jednostka grybowska; 7 – jednostka dukielska; 8 – jednostki przedmagurskie; 9 – płaszczowina śląska, a – strefa przeddukielska; 10 – jednostka podśląska; 11 – jednostka skołska; 12 – jednostka samborsko-roźniatowska; 13 – osady miocenne na Karpatach; 14 – jednostka zgłobiczka; 15 – miocen zapadliska przedkarpackiego; 16 – andezyty; 17 – granice wydzieleni; 18 – nasunięcie karpackie; 19 – główne nasunięcia; 20 – inne nasunięcia; 21 – granice obszarów występowania szczaw, określenia wg Paczyńskiego i Płochniewskiego (1996): DIII – subregion popradzki, DIIa – rejon iwonicki, DIIb – rejon bieszczadzki.

A – szczawy uznane za lecznicze (numeracja wg tab. 2.2): 1 – Głębokie, 2 – Iwonicz Zdrój, 3 – Krościenko, 4 – Krynica Zdrój, 5 – Lubatówka, 6 – Łomnica Zdrój, 7 – Milik, 8 – Muszyna, 9 – Piwniczna Zdrój, 10 – Powroźnik, 11 – Rabe, 12 – Rymanów Zdrój, 13 – Szczawa, 14 – Szczawnica, 15 – Szczawnik, 16 – Tylicz, 17 – Wierchomla Mała i Duża, 18 – Wysowa, 19 – Złockie, 20 – Żegiestów Zdrój; B – inne szczawy; C – inne wody lecznicze;



Szczawy w całości pochodzenia infiltracyjnego (tworzące tzw. centralną strefę hydrochemiczną) charakteryzują się mineralizacjami powyżej $0,6 \text{ g/dm}^3$, a rzadko przekraczającymi 6 g/dm^3 . Wśród anionów prawie we wszystkich przypadkach jon wodorowęglanowy stanowi ponad 90% mwał, zaś wśród kationów przeważają jony wapniowe (głównie ponad 70% mwał) nad magnezowymi (głównie do 30% mwał) i sodowymi (głównie do 25% mwał). Najczęściej spotykanymi typami chemicznymi wód są $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ lub $\text{HCO}_3\text{-Ca}$. Wody te eksploatowane są z ujętych źródeł oraz z odwiertów o głębokościach do 500 m (nr 25 w Krynicy Zdroju).

Szczawy pochodzenia metamorficznego, lub ich mieszaniny z wodami infiltracyjnymi, tzw. szczawy chlorkowe (rys. 4.4), wyróżniają się odrębnym typem $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, rzadziej $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$. Posiadają one wyraźnie wyższą mineralizację – $1,0\text{-}28,0 \text{ g/dm}^3$. Ujmowane są źródłami i odwiertami; najgłębszy z nich posiada głębokość 935,7 m (Zuber III w Krynicy Zdroju).

Szersze omówienie składu chemicznego wód regionu popradzkiego zawarte jest w pracach Chrzastowskiego i Węclawika (1992), Księżopolskiego (1972), Poprawy i in. (1990), Skrzypczaka (1998), Sokołowskiego (1978), Węclawika (1991a, 1991b) oraz innych. Na przedstawiony powyżej genetyczny podział wód pozwalają wyniki badań ich składu trwałych izotopów tlenu i wodoru (Dowgiałło, 1980; Leśniak, 1980; Zuber, 1987; Zuber, Grabczak, 1985), choć nadal trwają dyskusje na ten temat (Dowgiałło, Leśniak, 1986; Zuber, Grabczak, 1987); pierwsi z wymienionych autorów widzą w wodach pochodzenia metamorficznego obecność składowej morskiej oraz składowej paleoinfiltracyjnej.

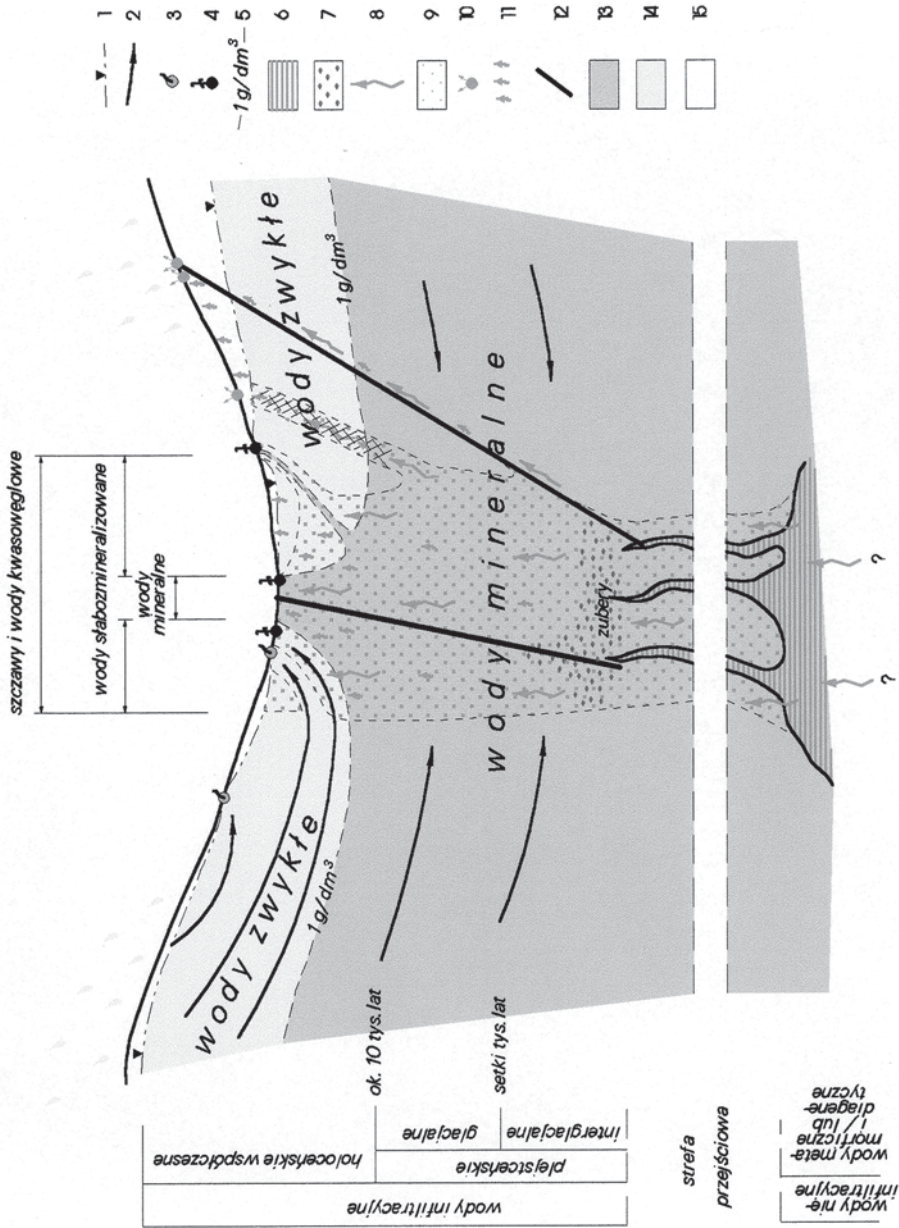
Zawartości CO_2 (oznaczane karatem) w wodach subregionu popradzkiego wynoszą od 320 mg/dm^3 (źr. Mikowa w Muszynie, 1978 r.), do 2.996 mg/dm^3 (Zdrój Główny w Krynicy Zdroju, 1990 r.). W Krynicy gaz ten jest sprężany i wykorzystywany.

W centrum subregionu, w strefie największego zagęszczenia występowania szczaw, w kilku miejscach pojawiają się suche ekshalacje dwutlenku węgla (Jastrzębik, Krynica Zdrój, Tylicz i Złockie). Szerzej przedstawione zostaną one w rozdz. 4.3.3.

Rys. 4.3. Wody mineralne płaszczowiny magurskiej Karpat polskich i częściowo słowackich na tle budowy geologicznej (wg Węclawika, 1991a).

1 – paleogen Karpat wewnętrznych, 2 – pas skałkowy, 3 – seria rychwałdzka (formacja malcowska) – osady płaszczowiny magurskiej leżące ponad formacją magurską, 4-6 strefy facjalno-tektoniczne płaszczowiny magurskiej (4 – gorlicka-raczańska łącznie z innymi, 5 – sądecka-bystrzycka, 6 – krynicka, 7 – warstwy ropianieckie (inoceramowe i starsze, wydzielone tylko w strefie gorlickiej), 8 – okna tektoniczne, także w rejonie miejscowości Szczawa (nie zaznaczone na mapie), 9 – miocen Kotliny Sądeckiej, 10 – andezyty rejonu Czorsztyn-Szczawnica, 11 – przedpole płaszczowiny magurskiej, 12-14 – strefy hydrochemiczne wód wydzielonych w płaszczowinie magurskiej (12 – strefa centralna, 13 – strefa przejściowa, 14 – strefa brzeżna), 15 – zwarty obszar z zagęszczonymi przejawami wolnego dwutlenku węgla (po stronie polskiej i słowackiej), 16 – uzdrowiska eksploatujące szczawy chłodne, o niskiej mineralizacji (wyższe są w wierceniach rejonu Krynicy i Złockiego), typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (Mg), 17 – szczawy chłodne o niskiej mineralizacji, nie wykorzystywane w uzdrowiskach, 18 – szczawy chłodne, typu $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ z siarkowodorem, eksploatowane w uzdrowiskach (Szczawnica, Wysowa) lub poza nimi (Szczawa, Cigelka), 19 – szczawy chłodne typu $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, bez H_2S (a – eksploatowane w uzdrowisku Bardejov, b – w Krościenku), 20 – ekshalacje dwutlenku węgla, 21 – ekshalacje metanu, 22 – źródła siarczkowe (a – większe źródła „dzikie”, b – swoiste wody siarczkowe eksploatowane w uzdrowisku Wapienne), 23 – granica państwa.

Rys. 4.4. Schemat ideowy powstawania metamorficznych i infiltracyjnych wód (wg Cieżki Zdroju i in., 1999a).



- 1 – zwierciadło wód podziemnych; 2 – kierunki przepływu wód podziemnych; 3 – źródła wód zwykłych; 4 – źródła szczaw; 5 – granica występowania wód zwykłych i mineralnych; 6 – strefa formowania się wód metamorficznych; 7 – strefa formowania się szczaw chlorokowych – zuberów; 8 – dopływ dwutlenku węgla z głębi; 9 – przestrzeń występowania wód nasycenych dwutlenkiem węgla; 10 – suche ekshalacje dwutlenku węgla; 11 – dwutlenek węgla w powietrzu glebowym; 12 – uskoki; 13 – strefa wód mineralnych; 14 – strefa wód zwykłych; 15 – strefa aeracji.

4.1.1.2. Rejon iwonicki

Dwutlenek węgla występuje tu w wodach związanych z fałdem Iwonicza Zdroju – Rudawki Rymanowskiej w obrębie skał fliszowych jednostki śląskiej, przy czym część z nich jest wodami okalającymi współwystępujące tu złoża ropy naftowej. Wody posiadają stały typ $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, charakteryzują się średnimi mineralizacjami od 3,39 do 19,15 g/dm³, a wypływają w źródłach oraz w odwiertach o głębokości do 960 m (Lubatówka 12).

Średnia zawartość dwutlenku węgla z lat 1947-98 w ujęciach wód leczniczych rejonu wynosi od 881 do 1.027 mg/dm³ w źródłach, oraz tylko 59-283 mg/dm³ w odwiertach (Koleśnik A., 1999; Koleśnik I., 1999). Niektóre odwierty są silnie zgazowane metanem.

Za obszar iwonicki występowania dwutlenku węgla można uznać pas o długości ok. 11 km i szerokości ok. 2 km, poszerzający się tylko na wschodnim krańcu do ok. 3 km, zgodny w swych granicach z obszarami górniczymi Iwonicz Zdrój i Rymanów Zdrój, a ciągnący się od NWW ku SEE. Obejmuje on obrys wspomnianego fałdu ciągnąc się pomiędzy skrajnymi ujęciami zawierającymi CO₂ (odwierty Lubatówka na zachodzie oraz Rymanów Zdrój 1 i 4 na wschodzie). Jego powierzchnia wynosi ok. 17,7 km².

Geneza wód, podobnie jak w subregionie popradzkim, stanowi przedmiot dyskusji, przy czym różni autorzy oprócz składowych infiltracyjnej, paleoinfiltracyjnej i metamorficznej biorą pod uwagę wpływ na skład wód procesów związanych z tworzeniem się złóż ropy naftowej, a także udział syngedymencyjnych wód morskich (Dowgiałło, 1980; Dowgiałło i Leśniak, 1987; Porowski, 2001; Zuber i Grabczak, 1985; 1987).

4.1.1.3. Rejon bieszczadzki

W Rabem, w rejonie bieszczadzki znane są tylko cztery wystąpienia wód z dwutlenkiem węgla – 2 źródła i 2 odwierty, w obrębie kredowych osadów tzw. łuski Bystrego, na pograniczu centralnej depresji karpackiej, a tzw. strefą przeddukielską. Wody typu $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ posiadają mineralizację przekraczającą 3 g/dm³ (Poprawa, 1970). Zawartość CO₂ wynosi w źródłach ok. 0,8 g/dm³, w jednym z odwiertów zaś przeciętnie 1,2 g/dm³. Obecnie ujęcia te nie są zagospodarowane.

Powierzchnię występowania CO₂ w tym obszarze można oszacować tylko na ok. 2,5 km².

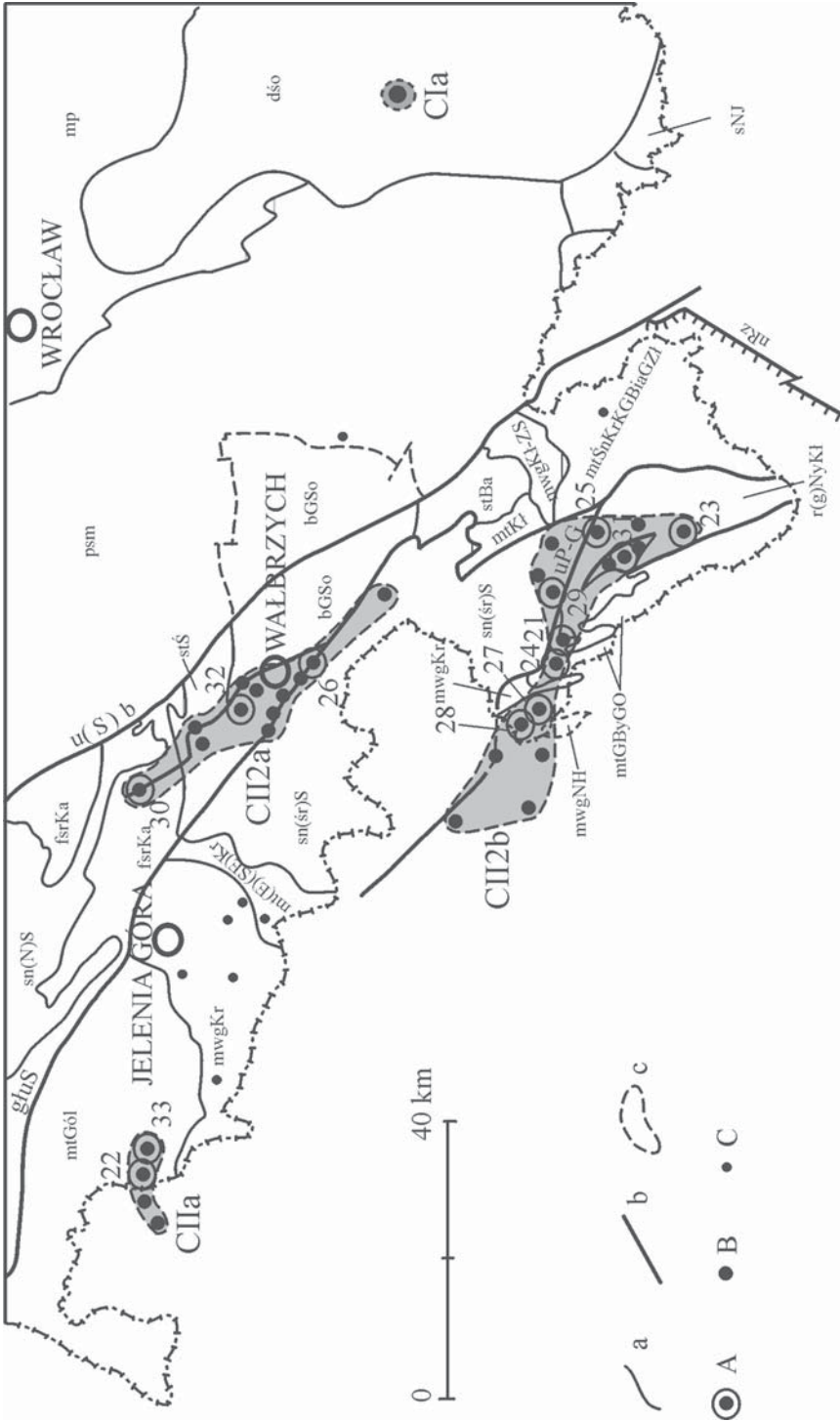
Należy zauważyć, że kilkadziesiąt kilometrów na SE od Rabego rozpoczyna się obszar licznych (około 360) wystąpień szczaw w Słowacji i na ukraińskim Zakarpaciu; dotąd uważało się (Poprawa, 1970, 1979; Świdziński, 1965), że dwutlenek węgla Rabego wiązać należy z położonym na Słowacji wulkanicznym masywem Vihorlatu. Najnowsze badania izotopowe wskazują jednak na jego organiczne pochodzenie.

4.1.2. Region sudecki

W obrębie regionu sudeckiego wody zawierające dwutlenek węgla występują w dwóch obszarach (rys. 4.5):

- subregionie śródsudeckim i
- rejonie izerskim.

W sumie znanych jest tu ok. 90 przejawów tego gazu. Wody, w których CO₂ się rozpuszcza, są we wszystkich przypadkach wodami pochodzenia infiltracyjnego, holo-



ceńskimi. Typowym zjawiskiem – prawie we wszystkich przypadkach – jest zjawisko mieszania się zmineralizowanej składowej głębszego krążenia z płytszymi wodami słabo zmineralizowanymi, czego efektem jest pojawianie się w ujęciach poszczególnych miejscowości wód o tym samym typie hydrochemicznym, ale o zróżnicowanej mineralizacji. Mineralizacja szczaw występujących w obrębie skał osadowych rzadko przekracza 6 g/dm^3 , a w obrębie skał metamorficznych 3 g/dm^3 (Ciężkowski, 1990).

Oznaczane zawartości dwutlenku węgla za pomocą przyrządu Karat często są większe od rozpuszczalności tego gazu w wodach.

Powszechnie przyjmuje się pochodzenie dwutlenku węgla szczaw sudeckich za juwenilne (Fistek, 1977; Teyseyre, 1954), co potwierdziły również wyniki badań izotopowych gazów szlachetnych (Ciężkowski i in., 1992) oraz dwutlenku węgla (Kotarba, 1988; Lis i Hałas, 1980), w świetle których na skład izotopowy tego gazu w rejonach występowania złóż węgla kamiennego ma wpływ węgiel organiczny. Wgłębnny dwutlenek węgla w północno-wschodniej części masywu czeskiego według Jetela i Rybářovej (1979) wyprowadzany jest na powierzchnię brzeżnymi uskokami ryftu łabskiego o przebiegu NW-SE; należą do nich strefa nasunięcia Pořiči-Hronov przedłużająca się w Polsce w strefę dyslokacyjną Kudowa-Duszniki-Gorzanów, które zapewniają dopływ gazu do obszaru kłodzkiego występowania szczaw, oraz strefa dyslokacji Strugi i główny uskok Sudetów doprowadzające CO_2 do szczaw obszaru wałbrzyskiego.

4.1.2.1. Subregion śródsudecki

W jego obrębie wyróżnić można dwa wyraźne obszary: kłodzki i wałbrzyski.

W obszarze kłodzkim dwutlenek węgla występuje w wodach piętra proterozoiczno-paleozoicznego oraz kredowego. Wody pierwszego z nich wypływają z paragnejsów i

Rys. 4.5. Wystąpienia szczaw na tle uproszczonej budowy geologicznej Sudetów i Przedgórze Sudeckiego wg Oberca (1971) i Sawickiego (1995).

a – granice jednostek geologicznych: bGSo – blok sowiogórski, fsrKa – fałdy strefy kaczkawskiej, mt(E/SE)Kr – metamorfik wschodnich i południowo-wschodnich Karkonoszy, mtGóI – metamorfik izerski wraz z granitoidem zawidowskim, mtGByGO – metamorfik Gór Bystrzyckich i Gór Orlich, mtKł – metamorfik kłodzki, mtŚnKrkGBiaGZŁ – metamorfik śnieżnicki, Krowiarek, Gór Bialskich i Gór Żółtych, mwgKł-Zł – intruzja kłodzko-żłostocka, mwgKr – intruzja granitoidowa Karkonoszy, mwgKw – masyw granitoidowy Kudowy, mwgNH – masyw granitoidowy Novego Hradka, r(g)0NyKł – rów górnej Nysy Kłodzkiej, sKw – synklina Kudowy, sn(N)S – synklinorium północnosudeckie, sn(śr)S – synklinorium śródsudeckie, stBa – struktura bardzka, stS – struktura Świebodzie;

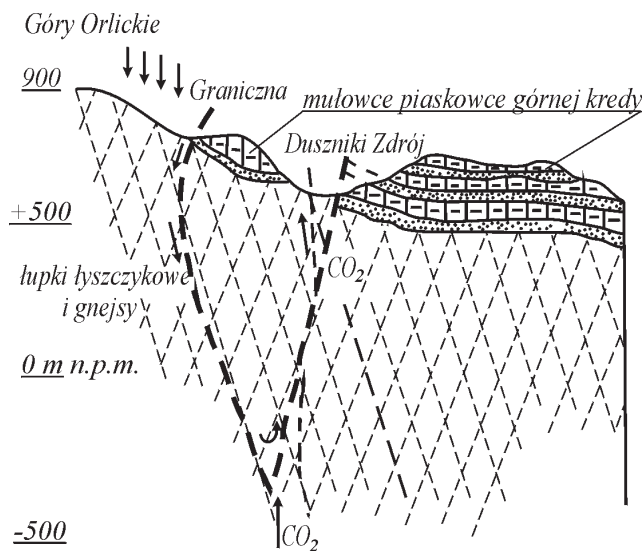
b – uskoki: dSg – dyslokacja Strugi, głuS – główny uskok Sudetów, nRz – nasunięcie ramzowskie, nPc-H – nasunięcie Pořiči-Hronov, u(S)b – uskok sudecki brzeżny, głuS – główny uskok śródsudecki, uP-G – uskok Pstrążna-Gorzanów;

c – granice obszarów występowania szczaw, określenia wg Paczyńskiego i Płochniewskiego (1996), uzupełnione: CII2 – subregion śródsudecki z obszarem kłodzkim i obszarem wałbrzyskim, CIIa – rejon izerski, CIa – rejon niemodliński.

A – szczawy uznane za lecznicze (numeracja wg tab. 2.2): 21 – Bobrowniki Stare, 22 – Czerniawa Zdrój, 23 – Długopole Zdrój, 24 – Duszniki Zdrój, 25 – Gorzanów, 26 – Jedlina Zdrój, 27 – Jeleniów, 28 – Kudowa Zdrój, 29 – Polanica Zdrój, 30 – Rochowice Stare, 31 – Szczawina, 32 – Szczawno Zdrój, 33 – Świeradów Zdrój;

B – inne szczawy; C – inne wody lecznicze;

łupków łyszczykowych wzdłuż wydłużonej strefy na wschodnich i północnych krawędziach Gór Bystrzyckich i Orlickich (rys. 4.6). Charakterystycznym typem wód jest $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ przy mineralizacji do $2,7 \text{ g/dm}^3$. Wodom tym towarzyszą znaczne ilości CO_2 , tworzące nieraz suche ekshalacje (Duszniki Zdrój, Szczawina, Długopole Zdrój). W Dusznikach Zdroju gaz odzyskiwany jest z wód do przemysłowego wykorzystania (Ciężkowski, 1990; Fistek, 1977; i in.).



Rys. 4.6. Schemat powstawania szczaw Dusznik Zdroju wg Fistka (1977).

Szczawy piętra kredowego wypływają w kilku miejscach, głównie z piaskowców, w obrębie rowu Nysy Kłodzkiej i na południowo-wschodnim krańcu niecki śródsudeckiej (typ $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ i $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$) (Ciężkowski, 1990; Fistek, 1977; i in.), a także w obrębie synkliny Kudowy (typ $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$). W tym drugim przypadku kształtowanie szczaw zachodzi również w obrębie krystalicznego podłoża (Fistek i Gierwielanec, 1983; i in.). Strefa występowania szczaw kudowskich ma swoje przedłużenie na teren Republiki Czeskiej, gdzie sięga ok. 10 km na zachód od przygranicznej Kudowy, obejmując pięć miejsc ich wypływów; charakterystykę tamtych wód przedstawili Franko i Kolařová (1985), Jetel i Rybářová (1979), oraz inni.

Powierzchnię obszaru kłodzkiego występowania dwutlenku węgla można oszacować, przy granicach pokazanych na rys. 4.3, na ok. 240 km^2 ; dodatkowy obszar na terenie Czech wynosi ok. 110 km^2 .

Obszar wałbrzyski rozciąga się wydłużonym pasem o długości ok. 47 km od Zdrojowiska na SE, przez Jedlinę Zdrój i Szczawno Zdrój, po Stare Rochowice na NW. Jego przebieg zgodny jest w części środkowej z przebiegiem dyslokacji Strugi, zaś część południowo-wschodnia z głównym uskokiem Sudetów. W poszczególnych miejscowościach

wypływy szczaw najczęściej pojawiają się na przecięciu tych głównych linii z uskoka-
mi poprzecznymi. Krążenie i wypływy szczaw tego obszaru mają miejsce głównie w
skałach osadowych karbonu dolnego oraz górnego, w którym widoczne są związki wy-
stępowania tych wód z intruzjami porfirów. Wypływy obserwuje się zarówno na po-
wierzchni, jak i – w przeszłości w kopalniach węgla kamiennego – na znacznych głębo-
kościach, sięgających około 800 m poniżej powierzchni terenu (Ciężkowski, 1990; Fi-
stek, 1979; i in.). Interesujące zjawisko wpływu funkcjonowania zagłębia węglowego
na szczawy Szczawna Zdroju zostało przedstawione ostatnio przez Czabaja (2000).
Pogłębiający się od ponad wieku lej depresji związany z coraz głębszą eksploatacją węgla
spowodował przechwycenie przez system wentylowanych wyrobisk węglonego CO₂
dążącego ku powierzchni. Zmniejszenie się więc ilości dwutlenku węgla w sąsiednim
złożu Szczawna spowodowało postępujący spadek mineralizacji.

Wody centralnej części obszaru wałbrzyskiego charakteryzują się typem wodoro-
węglanowym z trzema kationami (wapniowym, magnezowym i sodowym) w ilościach
powyżej 20% mwał, tylko w przypadku Szczawna Zdroju z dwoma (wapniowym i so-
dowym). Odrębny typ posiadają wody Zdrojowiska; stwierdzono tu na głębokości pon-
nad 1000 m szczawy o mineralizacji ok. 19 g/dm³ i typie HCO₃-SO₄-Na, zawierające
jod i brom. Innym składem – SO₄-HCO₃-Na-Ca – charakteryzują się szczawy Rocho-
wic Starych wypływające z fylitów i wapieni kambru-syluru już w obrębie strefy ka-
czawskiej (Fistek, 1975b, 1979 i in.).

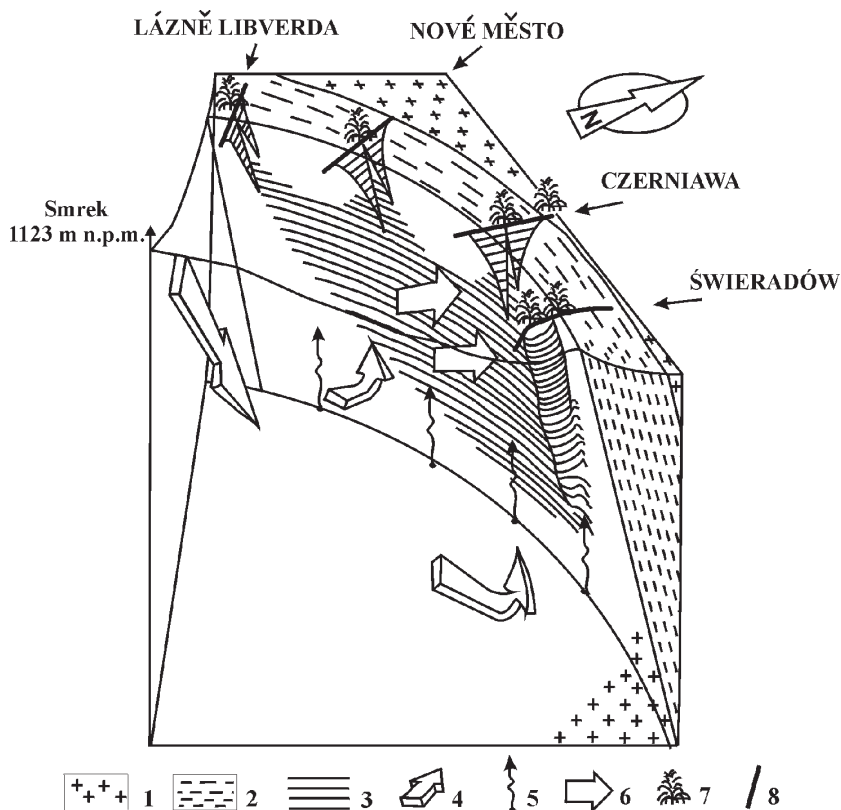
Powierzchnia obszaru wałbrzyskiego występowania dwutlenku węgla oszacowana
została na ok. 230 km².

4.1.2.2. Rejon izerski

Dwutlenek węgla pojawia się tu w szczawach wypływających w bezpośrednim są-
siedztwie lub w obrębie pasma łupków łyszczykowych, przecinających łukiem prawie
cały metamorfik izerski ze wschodu na zachód. Szczawy występują w zachodniej czę-
ści tego pasma, podzielonej granicą państwa. Charakteryzują się one typem HCO₃-Ca-
Mg oraz podwyższoną zawartością radonu (Fistek, 1967a). Wypływy wód mają miejsce
głównie na poprzecznych uskokach (rys. 4.7), lecz doprowadzenie dwutlenku węgla z
głębi należy łączyć z uskokiem oddzielającym od południa pasmo łupkowe od gnejsów
izerskich (Ciężkowski, 1983). Takim samym typem oraz warunkami występowania cha-
rakteryzują się szczawy po czeskiej stronie pasma łupków (Kačura, 1980). Obszar po-
jawiania się dwutlenku węgla nie jest duży; pas po stronie polskiej posiada powierzch-
nię ok. 8 km², po stronie czeskiej podobnie.

4.1.3. Region bloku przedsudeckiego – rejon niemodliński

Pewnym zaskoczeniem było natrafienie w 1983 r. na wody zawierające dwutlenek
węgla w Grabinie koło Niemodlina na bloku przedsudeckim. Otwór Odra-5/I (Lech) na
głębokości 545 m pod osadami kredy w obrębie gnejsów podłoża ujął wydajną szczawę
typu HCO₃-Na-Mg, o temperaturze 31,4 °C, zawierającą jod i brom. Określenie zasięgu
obszaru występowania dwutlenku węgla jest trudne ze względu na ujęcie ich tylko jed-
nym otworem, natomiast genezę tego gazu wiązać należy z młodotrzeciorzędowymi
wulkanitami bazaltowymi (Czerski i Wojtkowiak, 1992; Czerski i in., 1990; Hordejuk i
Płochniewski, 1986; i in.). Niestety nie przeprowadzono tu badań izotopowych wód.



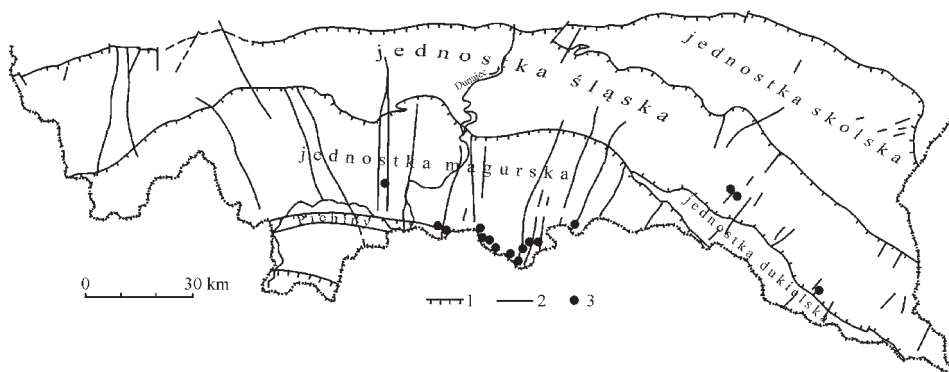
Rys. 4.7. Schemat struktury hydrogeologicznej szczaw izerskich wg Ciężkowskiego (1983).
 1 – gnejsy; 2 – łupki łuszczkowe; 3 – strefa formowania się szczaw; 4 – kierunek przepływu wód w obrębie gnejsów; 5 – doprowadzenie juvenilnego dwutlenku węgla; 6 – dopływy wód radocyanicznych; 7 – wypływy szczaw na powierzchni; 8 – uskoki.

4.2. ROLA WARUNKÓW TEKTONICZNYCH W MIGRACJI DWUTLENKU WĘGLA

Endogeniczny dwutlenek węgla, bez względu na swą genezę, przemieszcza się z głębi ku powierzchni ziemi. Wykorzystuje on tu duże strefy nieciągłości w podłożu, sięgające skorupy, często odnowione w czasie alpejskich ruchów górotwórczych. Charakterystycznym jest, że z nieciągłościami takimi związane są często także występowanie neowulkanitów, zwiększony strumień ciepłny oraz aktywność sejsmiczna (Dvořák i Květ, 1974; Květ, 1979; i in.). Studium zależności pomiędzy występowaniem szczaw a wglębną tektoniką w skali kontynentalnej przedstawił Jetel (1968). Przejawy CO₂ na powierzch-

ni wiąże on z przebiegiem głębokich nieciągłości (głównie o charakterze ryftów), zwłaszcza takich, które przechodzą przez regiony z przejawami neowulkanizmu.

W K a r p a t a c h centralna strefa szczaw polskich zasilana jest gazem pochodzenia metamorficznego, tworzącym się na głębokości 15-20 km (rys. 4.4), gdzie powstaje wskutek procesów dehydratacji i dekarbonatyzacji spagowych partii fliszu karpackiego oraz utworów podłoża platformowego. Głębokimi uskokami podłużnymi CO₂ podąża ku górze, gdzie na głębokości kilku kilometrów natrafia na uskoki poprzeczne, wyprowadzające ten gaz do powierzchni (rys. 4.8). Pojawianie się dwutlenku węgla na powierzchni ziemi ma miejsce na liniach takich uskoków lub też w strefach drobniejszych spękań z nimi związanych, często w jądrowych częściach antyklin. W przypowierzchniowej strefie (głębokości dziesiątek, rzadziej setek metrów) pewną rolę odgrywa również sieć spękań w obrębie poszczególnych warstw fliszu, którymi CO₂ może migrować poziomo.

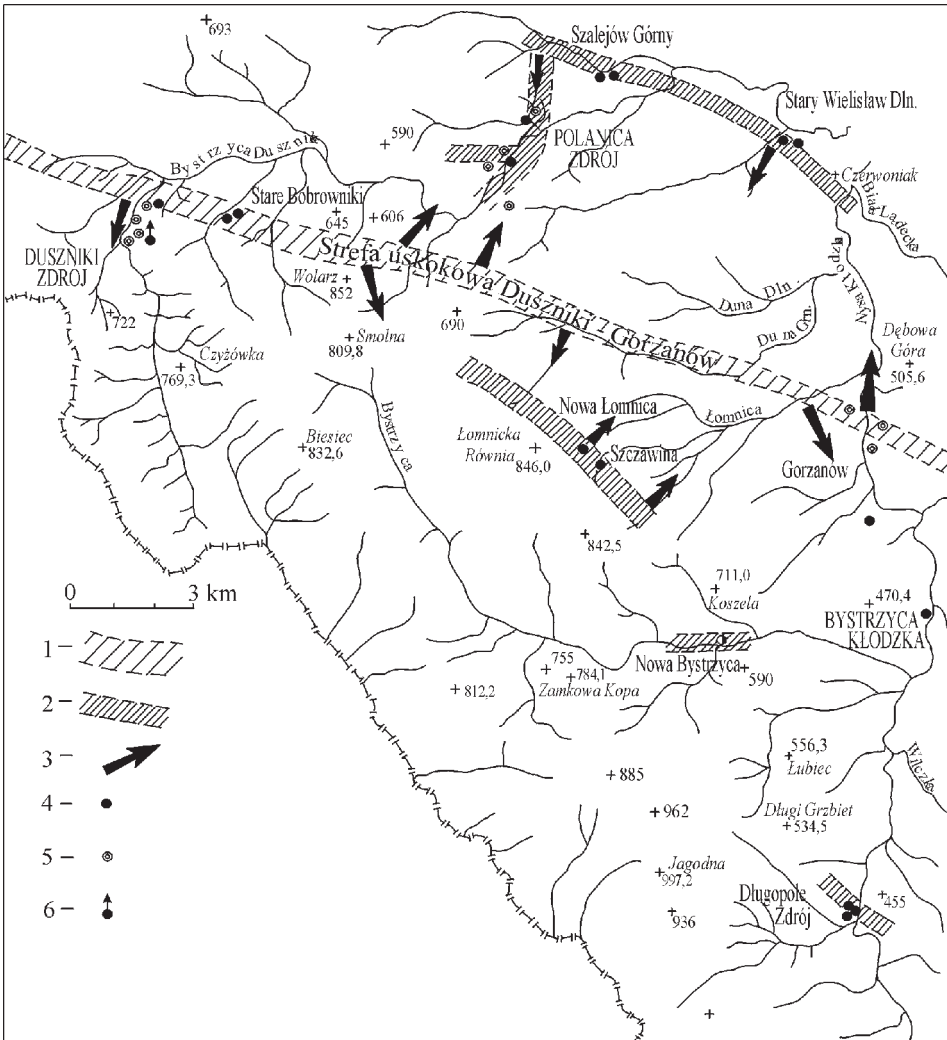


Rys. 4.8. Miejsca wypływów szczaw w Karpatach polskich na tle sytuacji tektonicznej (wg Poprawy, 1979).

1 – granice jednostek tektonicznych; 2 – główne uskoki; 3 – wypływy szczaw.

Biorąc pod uwagę wcześniejsze poglądy o juvenilnym pochodzeniu CO₂ w Karpatach, jego źródło wiązane było ze słowackimi wulkanitami masywów Preszowa i Vihorlatu, przy dopuszczeniu dalekiej wędrówki tego gazu do wypływów na terenie Polski (Poprawa, 1979; Świdziński, 1965).

Endogeniczny dwutlenek węgla w S u d e t a c h dopływa bądź z niezastygłej magmy trzeciorzędowej tkwiącej w podłożu, bądź też dopływa bezpośrednio z płaszczu Ziemi wzdłuż płaszczyzn rozłamów (p. rys. 3.11). Za wyprowadzenie z dużych głębokości juvenilnego CO₂ w północno-wschodniej części masywu czeskiego odpowiadają brzeżne uskoki ryftu łabskiego o przebiegu NW-SE (Jetel i Rybařova, 1979). W Sudetach należą do nich m.in. strefa dyslokacyjna Gorzanów-Kudowa, przedłużająca się w nasunięciu Pořičsko-Hronovskie, a także dyslokacja Strugi, będąca fragmentem głównego uskoku śródsudeckiego (p. rys. 4.5); większość przejawów szczaw ma miejsce na ich przecięciu młodszymi uskokami poprzecznymi. Podobna sytuacja występuje również w przypadku szczaw izerskich (p. rys. 4.7). Przykładowo kierunki zasilania gazem różnych stref na Ziemi Kłodzkiej przedstawia rys. 4.9.



Rys. 4.9. Rozmieszczenie wypływów szczaw i stref przypuszczalnego doprowadzenia dwutlenku węgla z głębokiego podłoża do obszaru Kotliny Kłodzkiej i Gór Bystrzyckich (wg Fistka, 1977).

1 – główna strefa doprowadzenia CO_2 ; 2 – drugorzędne strefy doprowadzenia CO_2 ; 3 – przypuszczalne kierunki rozprzeczania i migracji CO_2 ; 4 – źródła szczaw; 5 – odwierty ujmujące szczawy; 6 – mofety.

Zarówno w przypadku Karpat jak i Sudetów przemieszczający się ku powierzchni gaz prawie we wszystkich przypadkach częściowo rozpuszcza się w wodach podziemnych, a częściowo je przenika tworząc nad zwierciadłem wód anomalie w powietrzu glebowym. Choć podstawową rolę w przypadku kształtu tych anomalii odgrywa sieć spękań (głównie wietrzeniowych) w skałach, to nie bez znaczenia jest tu obecność pokryw wietrzeniowych i utworów stokowych.

4.3. PRZEJAWY WYSTĘPOWANIA DWUTLENKU WĘGLA

4.3.1. Powietrze podglebowe

Endogeniczny dwutlenek węgla dążąc ku powierzchni ziemi tworzy anomalne stężenia w tzw. powietrzu podglebowym, w rejonach nawet niewidocznych wypływów szczaw lub samego gazu. Pierwsze zdjęcia gazowe CO₂ wykonane w celu rozpoznania złóż szczaw i gazu zostały przeprowadzone w Złockim (Szura i Lenk, 1962), a kolejne w 1963 r. w Szczawnicy (Birkenmajer i in., 1968) oraz w 1964 r. w Kudowie Zdroju (Tęsiorowska i Fistek, 1971) i. Jednak po raz pierwszy w Polsce zdjęcie takie wykonane zostało w latach 1956-57 (W. Duliński i Z. Zychowicz) w Krynicy Zdroju na niewielkim obszarze po rekonstrukcji odwiertu Zuber II (Wilk i in., 1957).

Generalnie wymiana gazów pomiędzy atmosferą i gruntami prowadzi do wyrównania składu powietrza atmosferycznego i gazów zawartych w gruntach. W przypadku dwutlenku węgla, którego zawartość w powietrzu atmosferycznym wynosi ok. 0,036% obj., jego zawartość w gruntach i glebach osiąga wartości dziesiątych części, a nawet całych procentów, dzięki procesom zachodzącym w glebach (Grabowska-Olszewska i Siergiejew, 1977; Krajča, 1977; Sokolov, 1966). Doprowadzenie dodatkowego wglębnego CO₂ powoduje wyraźny wzrost jego zawartości w powietrzu podglebowym.

Zdjęcia gazowe CO₂ w powietrzu podglebowym w rejonach występowania szczaw objęły w Polsce powierzchnię w sumie ponad 100 km², głównie na obszarze Karpat, a ich rezultaty w formie zbiorczej zestawiono w tab. 4.2. Wykazały one, że wartości naturalnego tła zawartości CO₂ mieszczą się w większości obszarów badań w przedziale 0-1,5% obj.; wyjątek stanowi jedynie obszar zlewni Krynicyzanki, w którym sięgają one wartości 2,5% obj. Wyniki innych prac, które objęły mniejsze obszary w Krynicy Zdroju (Duliński i Ropa, 1990) Muszynie (Bielec i Józefko, 1999; Operacz i Józefko, 1999a), Szczawniku (Operacz i Józefko, 1999b) i Żegiestowie Zdroju (Operacz i Józefko, 1999c) także mieszczą się w tych zakresach. Najwyższe zawartości CO₂ w powietrzu podglebowym stwierdzono w Dusznikach Zdroju – 97% obj., a także w Złockiem – 92% obj.

Anomalne zawartości CO₂, powyżej wartości tła, wynikają z dopływu endogenicznego dwutlenku węgla. W większości przypadków anomalie te nie wykazują związku z litologią skał podłoża, natomiast dobrze opisują przebieg uskoku. Zależność taka najlepiej widoczna jest na obszarze Tylicza (rys. 4.10), gdzie zgodność takich anomalii z przebiegiem stref tektonicznych została uzyskana dzięki odpowiedniemu sukcesywnemu zagęszczaniu punktów pomiarowych (Cisek, 1998). Lokalizacja wierceń w obrębie stwierdzonych anomalii CO₂ pozwoliła na uzyskanie wydajnych szczaw w Kudowie Zdroju i Dusznikach Zdroju (Tęsiorowska i Fistek, 1971, 1972), a także w Muszynie i Złockiem (Józefko i Operacz, 2001a, 2001b). Zaskakujące było natomiast stwierdzenie występowania wielu źródeł szczaw w Krynicy Zdroju (w tym Zdroju Głównego, Jana i Józefa) poza obszarem podwyższonych zawartości dwutlenku węgla w powietrzu podglebowym, a także występowanie wysokich zawartości CO₂ w niektórych szczytowych partiach gór w zlewni Krynicyzanki (Ciężkowski i in., 1999a) oraz Kamienicy (Józefko i in., 1999). W przypadku źródeł szczaw krynickich wskazuje to na skoncentrowany dopływ gazu z większych głębokości ku powierzchni, w drugim z przypadków zaś związane jest z występowaniem form antyklinalnych. Wszystkie znane suche ekshalacje CO₂ na obszarach wykonywanych zdjęć gazowych (Duszniki Zdrój, Krynica Zdrój, Tylicz,

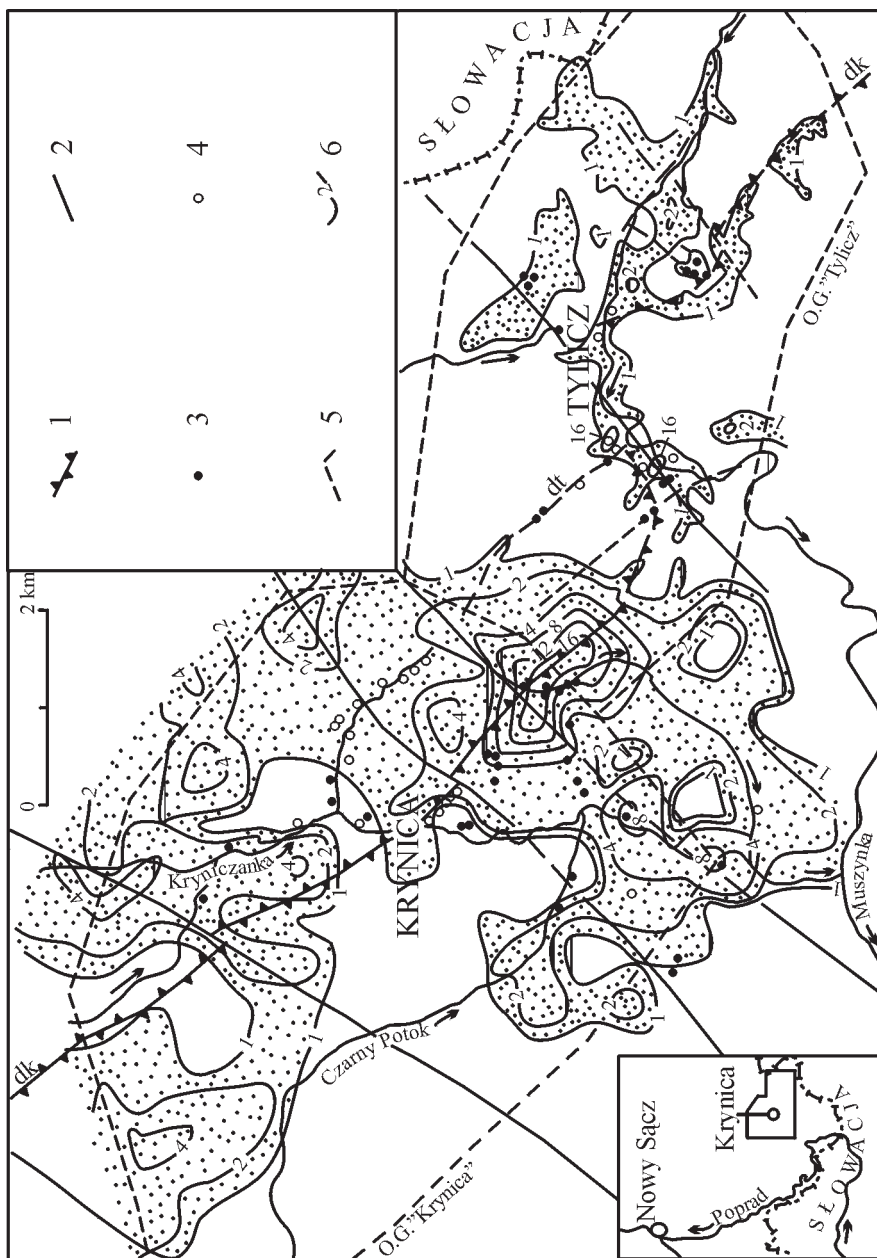
Tabela 4.2. Zbiorecze zestawienie rezultatów badań dwutlenku węgla w powietrzu podglebowym. W tabeli zestawiono tylko zdjęcia obejmujące duże powierzchnie.

| Lp. | Miejscowość | Lata | Powierzchnia | | Liczba sond | Głębokość sond | | Rozmiary siatki | Wartość max | Zakres tła | | Źródło danych |
|----------------------|-----------------------------|-----------|-----------------|-----|-------------|------------------------|--------|-----------------|-------------|------------|--|---------------|
| | | | km ² | m | | m | % obj. | | | | | |
| K A R P A T Y | | | | | | | | | | | | |
| | Krynica | 1964 | 0,04 | 83 | 2 | 25 x 25 | 5 | 0 - 2,0 | | | Szura (1964) | |
| | | 1981 | 0,09 | 28 | 1ej | | 0,1 | | | | Schmalz i Reško (1981) | |
| | | 1998-99 | 45 | 252 | 1 | 500 x 500 ¹ | >18 | 0 - 2,5 | | | Cieżkowski i in. (1999a) | |
| | Szczawa | 1978 | 10 | 99 | 1,5-2 | 5 profili | 3 | 0-1,0 | | | Cabala i in. (1978) | |
| | | 1998-99 | 12 | 415 | 1 | 250 x 250 100 x 250 | >18 | 0-0,8 | | | Józefko i in. (1999) | |
| | Szczawnica | | | | | | 2,5 | 0 - 0,5 | | | Józefko (1997) | |
| | Tylicz | 1994-95 | 24 | 394 | 0,5-1 | 250 x 250 ¹ | >18 | 0 - 1,0 | | | Cisek (1998) | |
| | Złockie | 1964 | 1,7 | 176 | | 100 x 100 | 92 | 0 - 2,0 | | | Szura i Lenk (1962) | |
| | Muszyna | 1999-2000 | 4 | 35 | 0,5-0,8 | nieregularna | 1,3 | 0 - 0,5 | | | Radwan i in. (2000) | |
| | Powroźnik-Jastrzębik | 1999 | | 31 | 0,5-0,8 | nieregularna | 0,6 | 0 - 0,4 | | | Radwan i in. (2001) | |
| | Obszar Wierchomla - Muszyna | 1978-79 | 100 | 264 | 1,5-2 | 15 profili | 53,3 | 0 - 1,5 | | | Cabala i in. (1978), Oszczypko i in. (1982) | |
| S U D E T Y | | | | | | | | | | | | |
| | Duszniki Zdrój | 1969 | 0,14 | 289 | 2 | 20 x 20 | 97 | 0 - 1,0 | | | Tęsiorowska i Fistek (1972) | |
| | Kudowa Zdrój | 1964-65 | 0,21 | 314 | 2 | 25 x 25 | | | | | Tęsiorowska i Fistek (1971) | |

¹ - siatka podstawowa, następnie znacznie zagęszczona w rejonach anomalii.

Rys. 4.10. Zawartość dwutlenku węgla w powietrzu podglebowym (w % obj.) okolic Krynicy Zdroju i Tylicza (wg Ciężkowskiego i in., 1999b).

1 – dyslokacje; dk – krynicka, dt – tylicka; 2 – inne uskoki; 3 – źródła szesawy; 4 – odwierty ujmujące szesawy; 5 – granice obszarów górniczych wód leczniczych; 6 – izolinie zawartości CO₂ (obszary o zawartości ponad 1% obj. zaciemniono).



Złockie) leżą w strefach najwyższych anomalii dwutlenku węgla w powietrzu podglebowym (p. np. rys. 4.13).

W obszarach występowania szczaw sięgających poza południową granicą Polski, zdjęcia gazowe CO₂ wykonane były na obecnym obszarze Republiki Czeskiej w uzdrowiskach Běloves i Libverda (odpowiednio w sąsiedztwie Kudowy oraz Świeradowa i Czerniawy), a na obszarze Republiki Słowacji w Bardejovie, w sąsiedztwie Wysowej i Krynicy Zdroju (m.in. Valeš i in., 1975).

4.3.2. Źródła

Źródła, jako naturalne, skoncentrowane i samoczynne wypływy wód podziemnych, stanowią główną formę pojawiania się na powierzchni wód zgazowanych dwutlenkiem węgla. W większości, zarówno w Karpatach jak i Sudetach, są to źródła szczelinowe i szczelinowo-warstwowe, o charakterze ascenzyjnym. Wyraźnie widoczny jest związek występowania źródeł szczaw z przebiegiem uskoków. Ponieważ źródła usytuowane są głównie w dnach i w niższych częściach dolin, stąd zaliczyć je można do źródeł dolinnych i zboczowych.

W większości przypadków złóż wód leczniczych wody ujmowane są równocześnie źródłami i odwiertami. Obecnie wyłącznie źródła wyprowadzają szczawy na powierzchnię tylko w Bobrownikach Starych, Głębokiem i Wierchomli; jeżeli pominiemy po jednym nieeksploatowanym odwiercie, dodatkowo do miejscowości takich zaliczyć możemy Szczawno Zdrój i Szczawinę.

W Sudetach dwutlenek węgla nasyca wody podziemne danego złoża na większych głębokościach (wielu setek metrów) i w poszczególnych źródłach danej miejscowości pojawiają się uformowane szczawy jednego typu, w których zróżnicowanie mineralizacji wynika z ich rozcięcia płytszymi wodami o niższej mineralizacji. W Karpatach przeważa nieco inny schemat – dwutlenek węgla nasyca na mniejszych głębokościach (od bezpośredniego sąsiedztwa wypływu, do jednej, dwóch, trzech setek metrów) poszczególne systemy wód zasilających pojedyncze źródła. Tak więc w wypływach danej miejscowości pojawiają się tu wody o różnych mineralizacjach i zróżnicowanych typach chemicznych. Te dwa odmienne schematy tworzenia się szczaw nie wpływają jednak na ilości CO₂ w źródłach.

Na ogólną szacowaną liczbę źródeł szczaw w Polsce wynoszącą ponad 200, wody jedynie z ok. 60 ujętych źródeł zostały uznane za lecznicze. Tylko te ostatnie posiadają odpowiednie ujęcia, które ujmują wody bezpośrednio ze szczelin skał podłoża; nieraz posiadają one atrakcyjne obudowy (rys. 4.11). Pozostałe posiadają prymitywne ujęcia (kręgi betonowe, drewniane obudowy, wiadra bez dna, itp.) lub nie są wcale ujęte.

Ewenementem w skali światowej jest zakres prac wykonanych w Szczawinie Zdroju przez firmę Arnold Scherrer z Bad Ems w latach 1908-12, przy ujęciu ponad 40. wypływów szczaw, zebranych następnie w 8 źródeł. Oprócz olbrzymich prac ziemnych, związanych m.in. z przesunięciem koryta potoku o długości ok. 600 m, każdy z wypływów ujęty został osobnym dzwonem fosforobrazowym, posiadającym odrębne odprowadzenia dla wody i dla dwutlenku węgla (Madeyski, 1953). Ciekawe są również ujęcia źródeł szczaw Emilia i Kazimierz w sztolni w Długopolu Zdroju oraz ujęcia źródła Pitoniakówka w Szczawnicy, znajdujące się w chodnikach poprowadzonych z dna specjalnego szybu (Fistek i Głombik, 1987).

Rys. 4.11. Najstarsza zachowana zabudowa źródła szczaw w Polsce. Pawilon ten postawiony został w 1808 r. nad Zdrojem Głównym w Krynicy Zdroju, skąd w 1871 r. przeniesiony został nad źródło Słotwinka, gdzie znajduje się do dziś (fot. Wojciech Ciężkowski).



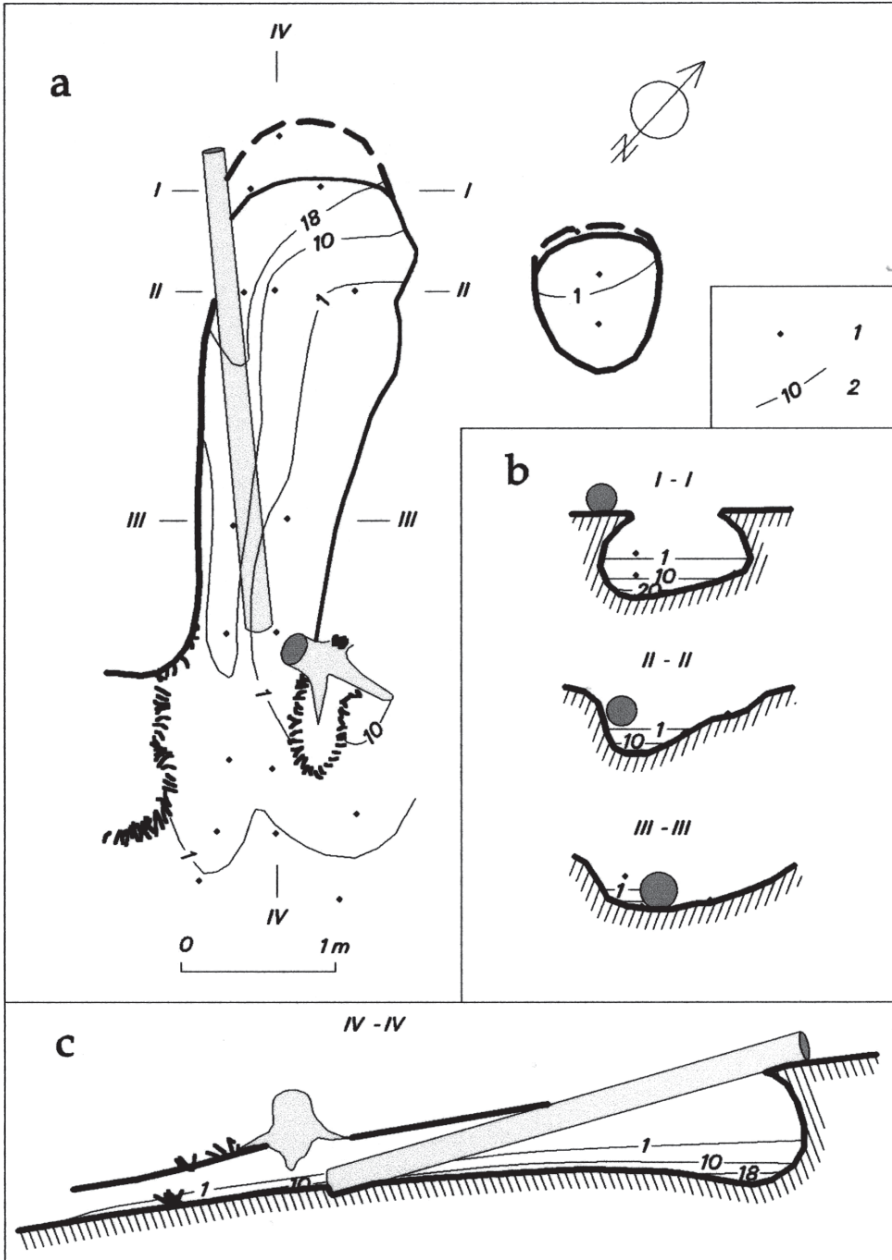
Nieliczne badania wykładnika gazowego dla źródeł wykonane dotąd tylko w Krynicy Zdroju (Ciężkowski i in., 1999a), wskazują, że nie przekracza on dziesiątych części $\text{m}_n^3 \text{CO}_2/\text{m}^3 \text{H}_2\text{O}$.

4.3.3. Ekshalacje

Wyziewy samego dwutlenku węgla są znane są w Polsce tak z obszaru Karpat, jak i Sudetów. Ich występowanie nie jest związane z litologią pojawiających się skał. Nie ma u nas tak atrakcyjnych ekshalacji jak np. w powszechnie znanej Psiej Grocie na Polach Flegrejskich koło Neapolu, a także występujące w Zbrašovskiej Aragonitowej Jaskini w północno-wschodnich Morawach, niedaleko granicy polskiej; w obu przypadkach ekshalacje CO_2 tworzą na dnie jaskiń „jeziorka” z gazu, w których stężenie dwutlenku węgla sięga 36% obj. (Kunský, 1956; Skulimowski, 1981).

W K a r p a t a c h polskich ekshalacje występują dość powszechnie w obszarze pomiędzy Wysową a Łomnicą w płaszczynie magurskiej. Świdziński (1965) sądzi, że jest ich nawet więcej niż znanych tu źródeł szczaw, gdyż oprócz ekshalacji o dużej wydajności, występuje wiele źródeł o małej wydajności, z których wydobywa się więcej gazu niż wody, a które po zaniku wypływu wody w porze suchej przekształcają się w wyziewy samego gazu.

Po raz pierwszy opisy ekshalacji CO_2 , przedstawione zostały przez Zeuschnera (1836). W Vyšnych Ružbachach opisuje on „... *otwór, peryodycznie gaz kwas węglowy wyziewający ...*”, w Krynicy zaś wymienia inny „wyziew”. Pierwszym powojennym głosem o ekshalacjach w Karpatach był niestety nieopublikowany referat Chrzastowskiego (1959). Obecnie suche ekshalacje znane są w polskich Karpatach w Wysowej, Tyliczu, Krynicy Zdroju, Powroźniku, Jastrzębiku, Złockiem, Miliku i Łomnicy Zdroju (Chrzastowski i Ostrowicka, 1979; Ciężkowski i in., 1999a; Hubicka-Ptasińska i in., 1984;

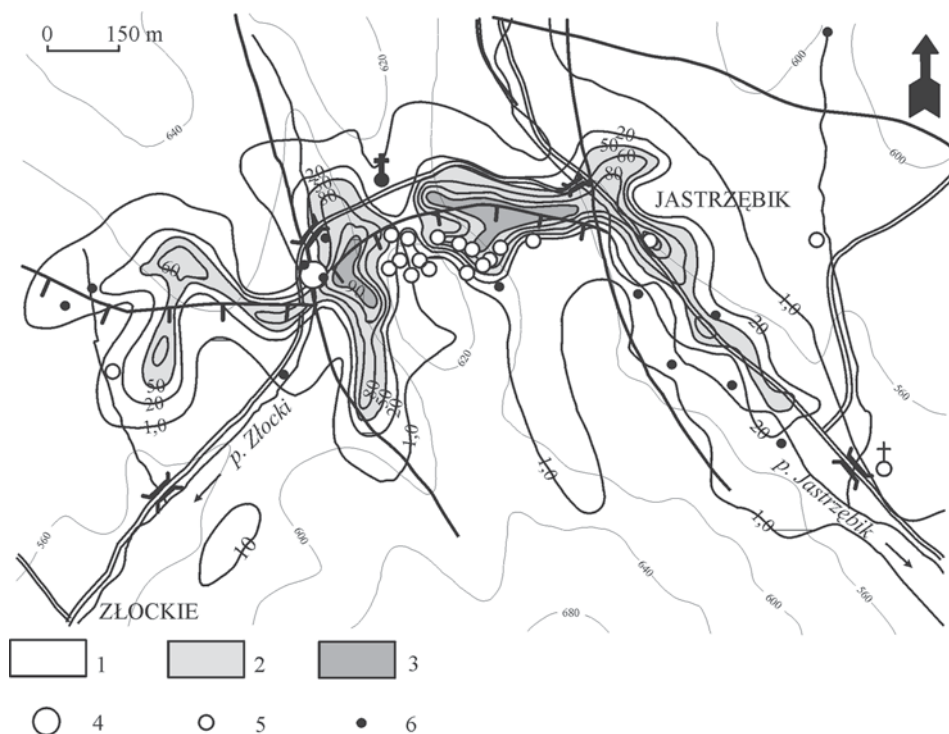


Rys. 4.12. Zawartość dwutlenku węgla w powietrzu zagłębienia, na dnie którego znajduje się sucha ekshalacja tego gazu. Północna część zlewni Szczawicznych Potoków w sąsiedztwie Krynicy Zdroju (wg Ciężkowskiego i in., 1999a).

1 – punkty pomiarowe; 2 – izolinie zawartości CO₂ w powietrzu (% obj.); a – plan; b – przekroje poprzeczne; c – przekrój podłużny.

J. Rajchel i in., 1999; Świdziński, 1965, 1971, 1972; Świdziński i Węclawik, 1971; i in.). Najczęściej są to drobne ekshalacje trudne do stwierdzenia, możliwe do zauważenia tylko przez wydawany delikatny syk, bądź przez pojawianie się bąbli gazu w potokach i w kałużach. Większe wyziewy spotkać można pomiędzy Tyliczem a Krynica, w obrębie największych w tym rejonie anomalii zawartości CO_2 w powietrzu podglebowym. Badania zawartości dwutlenku węgla w jednym z nich (rys. 4.12) wykazały, że wydostający się gaz wypływa na zbocze, a w wyraźnym rowie widoczne bywają martwe owady, gryzonie i ptaki. Osobliwością tego rejonu było zaobserwowanie na początku lat siedemdziesiątych XX w. na SW zboczach góry Szalone kilkudniowej erupcji gazu, w trakcie której występujący tu torf był wyrzucany na wysokość wielu metrów (Ciężkowski i in., 1999a).

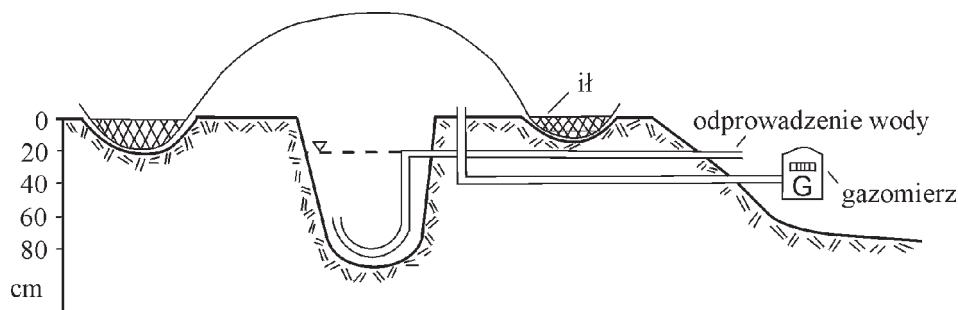
Najważniejszym jednak obszarem występowania suchych ekshalacji dwutlenku węgla jest pas łąk o szerokości do 200 m i powierzchni ok. $0,4 \text{ km}^2$, rozciągający się pomiędzy górnymi częściami wsi Jastrzębik i Złockie (rys. 4.13); szczegółowo został on opisany przez Chrzastowskiego (1969, 1979, 1992), J. Rajchela i in. (1999), L. Rajchel i J. Rajchela (1999), Wiśniewską (1986, 1988), i in. Stwierdzono tu występowanie w sumie pra-



Rys. 4.13. Ekshalacje dwutlenku węgla pomiędzy Złockiem a Jastrzębikiem w Beskidzie Sądeckim na tle zawartości tego gazu w powietrzu podglebowym (wg Szury i Lenka, 1962 oraz Rajchela i in., 1999).

Zawartość CO_2 w powietrzu podglebowym: 1 – 0-50% obj., 2 – 50-90% obj., 3 – ponad 90% obj.; 4 – największa ekshalacja, 5 – inne ekshalacje; 6 – wypływy szczaw.

wie czterdziestu wyraźnych ekshalacji, przy czym obszar wydobywania się CO_2 w największej z nich ma powierzchnię ok. 25 m^2 . W przeszłości brano pod uwagę możliwość ujmowania tu gazu dla celów przemysłowych (p. rozdz. 3.7). Wydajność gazu w największej z ekshalacji Szura i Lenk (1962) szacowali na $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$. Pomiary wykonane przez W. Szarka w 1988 r. za pomocą namiotu foliowego o wymiarach $6 \text{ m} \times 6 \text{ m}$ (rys. 4.14) dały wartość $1,33 \text{ m}^3/\text{h}$; wykonane wówczas badania w specjalnych sondach wykazały, że zawartość CO_2 wynosiła w gazie do 99% obj. (!; Wiśniewska, 1988). Chrząstowski (vide Świdziński, 1965) szacuje całkowitą wydajność wszystkich ekshalacji na ok. $600 \text{ m}^3/\text{h}$. W 1998 r. największa z ekshalacji uznana została za pomnik przyrody im. prof. Henryka Świdzińskiego (J. Rajchel i in., 1999).



Rys. 4.14. Schemat badawczego ujęcia namiotowego ekshalacji w Złockiem (wg Wiśniewskiej, 1988).

Należy wspomnieć, że liczne ekshalacje dwutlenku węgla spotyka się także w ukraińskich Karpatach (Babiniec i in., 1978).

W uzdrowiskach polskich Karpat stwierdzono także występowanie ekshalacji innego gazu – metanu (Chrząstowski, 1965).

W S u d e t a c h typowe suche ekshalacje dwutlenku węgla znane były tylko w Dusznikach Zdroju, a drobniejsze również w Kudowie Zdroju i Długopolu Zdroju (Fistek, 1977; Teisseyre, 1954; i in.). Pojawianie się gazu w formie niewielkich banieczek w ciekach zaobserwowano dodatkowo w Długopolu Zdroju (tutaj również w sztolni, w której znajdują się ujęcia wód leczniczych; Fistek, 1967b), Dusznikach Zdroju, Kudowie Zdroju i Szczawinie. Wykonanie wierceń ujmujących szczawy w sąsiedztwie ekshalacji spowodowało zanik części z nich.

4.3.4. Odwierty

Ujęcia wiercone ujmujące wody zawierające CO_2 na większych głębokościach wykonywane są ze względu na:

- zabezpieczenie składu chemicznego i stanu bakteriologicznego wód poprzez odcięcie dopływów wód płytkich,
- powiększenie zasobów eksploatacyjnych wód.

Obecnie szczawy ujęte są w sumie ok. 140. odwiertami, z czego 76 jest eksploatowanych.

W większości złóż wód leczniczych współlistnieją one ze źródłami, w nielicznych nowe ujęcia wiercone szczaw spowodowały zanik prawie wszystkich dotychczasowych źródeł (Duszniki Zdrój i Polanica Zdrój – pocz. XX w.). Niektóre odwierty były lokalizowane w miejscu wypływu źródeł lub w ich bezpośrednim sąsiedztwie.

Po raz pierwszy odwiertem, o głębokości ok. 2,5 m, ujęto szczawy w Starym Zdroju w Sudetach już w 1798 r. (Rau, 1850), zaś pierwszy odwiert w Karpatach ujął zgazowane wody w latach 1911-12 (nr 1 w Krynicy Zdroju). Obecnie najgłębszym odwiertem ujmującym wody z CO₂ jest odwiert GT-1 o głębokości 1.700 m w Dusznikach Zdroju (rys. 4.15); znacznie ustępują mu odwierty Lubatówka-12 w Lubatówce oraz Zuber II i III w Krynicy Zdroju, o głębokościach odpowiednio 960, 948,5 i 935,7 m. W większości odwierty ujmujące szczawy nie przekraczają głębokości 300 m.

Ciekawym jest odwiert ujęcia Jan w Szczawnicy o głębokości 24 m, znajdujący się w szybie o głębokości 8,5 m.; do jego wylotu wykonano dodatkowo sztolnię (Fistek i Głombik, 1987).

Zawartość wolnego dwutlenku węgla w wodach ujętych odwiercami nie odbiega od zawartości tego gazu w źródłach. Najwyższe zawartości (mierzone aparatem Karat) mieszczą się w granicach 2.200 – 3.000 mg/dm³. Najniższe zawartości dwutlenku węgla w zgazowanych wodach leczniczych Polski – tylko do ok. 1.000 mg/dm³ – obserwuje się w ujęciach Iwonicza Zdroju.

Badania złożowe wykonane w około pięćdziesięciu odwierciach ujmujących wody zawierające CO₂ na terenie kraju wykazały, że wykładnik gazowy wynosi w nich od 0,01 do ok. 20, głównie do 7 m_n³/m³. Wyraźnie odbiegają od nich odwierty Zuber I-IV w Krynicy Zdroju, w których uzyskano wartości mieszczące się w granicach 300-600 m_n³/m³, przy czym najwyższym był wykładnik 930 m_n³/m³ uzyskany w trakcie badań odwiertu Zuber II w 1958 r.

W odwierciach o niskich wykładnikach obserwowane wydajności samego dwutlenku węgla wynoszą najczęściej od kilku do kilkunastu m_n³/h. Podwyższone



Rys. 4.15. Wypływ szczawy termalnej z odwiertu GT-1 o głębokości 1700 m w Dusznikach Zdroju po zakończeniu prac wiertniczych (luty 2002 r.; fot. Wojciech Ciężkowski).

jego ilości – 36, 57,8 oraz do 170 m³/h – wydobywają się odpowiednio w ujęciach nr 39, Pieniawa Chopina oraz GT-1 w Dusznikach Zdroju (informacje ustne B. Rodziewicza z Uzdrawiskowego Zakładu Górniczego w Dusznikach Zdroju). W odwiercie Odra 5/I w Grabinie uzyskiwano aż 1.414 m³ CO₂/h, przy ostatecznie zatwierdzonych zasobach eksploatacyjnych 199 m³/h. W krynickich Zuberach – odwiertach o wysokich wykładnikach gazowych – ilości gazu są znacznie wyższe, ich zasoby eksploatacyjne zostały zatwierdzone w ilościach 234-810 m³/h; najwyższą wydajność CO₂ stwierdzono w 1997 r. w trakcie badań odwiertu Zuber I w Krynicy Zdroju – wynosiła ona aż 3.600 m³/h.

Należy wspomnieć, że w odwiercie Zuber II w 1949 r. stwierdzono obecność ciekłego CO₂, którego zwierciadło znajdowało się na głębokości 517-527 m; po wydobyciu łyżką dwutlenek węgla miał postać stałą (Świdziński, 1972).

4.3.5. Inne formy

Duże ilości dwutlenku węgla spotykane były w niedostępnych już wyrobiskach zlikwidowanych kopalń węgla kamiennego w Dolnośląskim Zagłębiu Węglowym, gdzie większość gazu była pochodzenia wglębnego, a miejsca jego pojawiania się związane były z występowaniem intruzji porfirów.

Gazoność pokładów węgla w NE części niecki Sobięcina, gdzie w składzie gazów przeważał CO₂ endogeniczny, wynosiła aż do 22,8 dm³ CO₂/kg^{daf}. Składał się na to gaz z azotem i tlenem w węglach głównie w postaci sorbowanej, a tylko w 1-5% w postaci wolnej (Kotarba, 1988). Przewidywano, że przy ujęciu w kopalni Nowa Ruda gazu odwiertami uzyska się z nich co najmniej 8 t CO₂/dobę (Duliński i Ropa, 1982). Drugą formą występowania dwutlenku węgla w kopalniach były szczytowe, których kilkanaście wystąpień znanych było w wyrobiskach kopalń zarówno wałbrzyskich, jak i noworudzkich. Charakteryzowały się one najczęściej zmniejszającymi się w czasie wydajnościami (nieraz aż do ich zaniku) oraz zawartościami CO₂ od 1,2 do 2,4 g/dm³. Najgłębsze z nich znajdowało się około 800 m poniżej powierzchni terenu (Baran, 1994; Ciężkowski, 1990).

4.4. ILOŚCIOWE OKREŚLENIE WYDOBYWANIA SIĘ ENDOGENICZNEGO DWUTLENKU WĘGLA W POLSCE

Dysponując dużą liczbą oznaczeń dwutlenku węgla podjęto również próbę wstępnego oszacowania ilości CO₂ wydostającego się na powierzchnię ziemi w poszczególnych regionach jego występowania; rezultaty tego szacunku zestawione zostały w tab. 4.1. Należy wspomnieć, że dla samej Ziemi Kłodzkiej próbę taką podjęli w przeszłości Ciężkowski i Sadowska (1987).

Zgromadzone dane dotyczą razem 320 ujęć (179 źródeł i 141 otworów), z których następuje wypływ wody lub dla których zostały zatwierdzone zasoby wód. Dane najczęściej obejmują wyniki hydrogeologicznych obserwacji stacjonarnych prowadzonych w różnych okresach dla różnych ujęć, w sumie z lat 1850-2001. Wydajności ujęć oraz zawartości rozpuszczonego gazu w wodzie (często były to średnie z wielolecia) zostały przeliczone na porównywane ze sobą jednostki (odpowiednio dm³/s i mg CO₂/dm³), a

po ich pomnożeniu uzyskiwano wydajność rozpuszczonego dwutlenku węgla w wodzie z poszczególnych ujęć ($\text{mg CO}_2/\text{s}$). W kolumnie 14 tabeli zestawiono, po przeliczeniu na $\text{Mg CO}_2/\text{rok}$, sumy takich wydajności wszystkich znanych ujęć zaliczonych do danego wydzielenia; dane w pozycji górnej obejmują wydajności gazu wynikające z rzeczywistego wypływu (wydobycia) wód, w dolnej zaś – zapisane kursywą – dotyczą potencjalnych ilości CO_2 , które wydobywałyby się, gdyby ujęcia były eksploatowane z wydajnościami wód odpowiadającymi zatwierdzonym zasobom eksploatacyjnym.

Dysponując wynikami badań złożowych, które umożliwiły określenie m.in. wykładnika gazowego w około 50. odwiertach, oszacowano również ilości gazowego CO_2 wydobywającego się z ujęć (kolumna 15 tabeli). Dla otworów, dla których nie przeprowadzono tego typu badań (ok. 90), wykładnik gazowy został przyjęty na podstawie analogii z najbliższymi podobnymi otworami z wodami tego samego typu chemicznego o porównywaną ilość rozpuszczonego CO_2 , lub jako średni wykładnik gazowy przyjęty dla całego obszaru.

Najtrudniejsze było oszacowanie ilości endogenicznego CO_2 pojawiającego się w postaci ekshalacji oraz tworzącego anomalie w powietrzu podglebowym. Jedynym obszarem dla którego oszacowana była wydajność ekshalacji jest obszar pomiędzy Złotkim i Jastrzębikiem (p. rozdz. 4.3.3). Zamieszczone w kolumnie 16 tabeli wartości przyjęte zostały na podstawie nielicznych pomiarów oraz autorskich szacunków tylko dla subregionów popradzkiego i śródsudeckiego.

Pomimo ogólnych szacunków uzyskane rezultaty są bardzo interesujące. Na ogólną ilość – ponad 30 tys. Mg/rok – endogenicznego dwutlenku węgla wydostającego się na powierzchnię w naszym kraju, aż trzy czwarte pochodzi z obszaru Karpat, a tylko jedna czwarta z Sudetów.

Zaskakującym jest, że aż dwie trzecie gazu pochodzi z suchych ekshalacji. Obszarem szczególnym jest w tym względzie subregion popradzki. Liczne tu ujęcia szczaw, w których jednak CO_2 nie zawsze występuje w dużych ilościach, a zwłaszcza posiadające niewielkie wydajności wody, dają w sumie – mimo pozoru – wyraźnie mniej gazu.

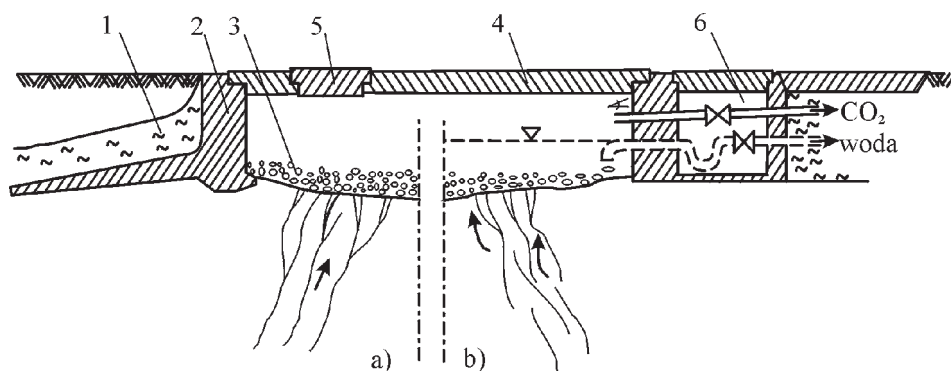
Interesującym jest również, że sumaryczna ilość CO_2 wydostającego się ze szczaw jest około 10% większa w Sudetach niż w Karpatach pomimo, że liczba ich ujęć wynosi odpowiednio 78 i 242. Warty odnotowania jest fakt, że do nielicznych miejscowości, na terenie których ujęcia szczaw dostarczają ponad 1.000 $\text{Mg CO}_2/\text{rok}$, tzn. Polanicy Zdroju (ok. 2.600 $\text{Mg CO}_2/\text{rok}$), Dusznik Zdroju (ok. 2.400 $\text{Mg CO}_2/\text{rok}$) i Krynicy (ok. 1.900 $\text{Mg CO}_2/\text{rok}$), należy również Gorzanów (ok. 1.000 $\text{Mg CO}_2/\text{rok}$). Pomimo niewysokich zawartości dwutlenku węgla w wodach tej ostatniej miejscowości, wypływa tu największa ilość szczaw spośród polskich złóż – prawie 1.000.000 m^3/rok .

4.5. METODY UJMOWANIA DWUTLENKU WĘGLA

Sposób ujęcia dwutlenku węgla zależy od rodzaju ujęcia – płytkiego bądź wierceniowego.

Ujęcia płytkie. Podobny może być sposób ujęcia gazu z ekshalacji i ze źródeł szczaw. W obu przypadkach powinno być to ujęcie odkrywkowe, tzn. w miejscu pojawiania się CO_2 należy wykonać wykop, by po usunięciu warstwy gleby i zwietrzelin odsłonić związłą skałę wraz ze szczelinami wyprowadzającymi gaz. Po oczyszcze-

niu dna wykopu powinno ono zostać pokryte zabezpieczającą warstwą czystego żwiru. Ewentualny odpływ wody powinien być zaopatrzony w syfon zapewniający przed odpływem nim gazu w sytuacji znacznego obniżenia się zwierciadła wody w ujęciu. Propozycję takiego ujęcia przedstawia rys. 4.16.



Rys. 4.16. Propozycja konstrukcji płytkiego ujęcia dwutlenku węgla.

Dopływ do ujęcia: a – samego gazu, b – zgaszonej wody; 1 – warstwa iltu; 2 – obudowa ujęcia; 3 – warstwa żwiru na odsłoniętej skale; 4 – szczelne nakrycie; 5 – pokrywa włazu; 6 – komora techniczna.

Inne rozwiązania konstrukcyjne adoptować można z przykładów ujęć różnych źródeł przedstawionych np. przez Bindszusa (1970), Kampego (1962), Madeyskiego (1979).

Szczególnym rodzajem są ujęcia wód zgaszonych wykonywane w Europie i na Bliskim Wschodzie, głównie na początku XX w., przez firmę Arnold Scherrer z Bad Ems. Po odsłonięciu skał na wypływach wód zakładane były szczelnie fosforobrazowe dzwony, z których wychodzą rury wzniosowe zaopatrzone w odpływ wody i niezależny przewód gazowy (p. rys. 3.17). Taka niezależna instalacja gazowa zapewnić może bezciśnieniową gazoszczelność całego układu eksploatacyjnego szczaw, nie dopuszczając do zmian właściwości wód, jak ma to miejsce np. w Szczawnie Zdroju, gdzie bez zarzutu dotąd funkcjonuje 50. wspomnianych dzwonów (Madeyski, 1953, 1958). W Polsce ujęciem takim wypływają również szczawy ze źródła Zofia w Świeradowie Zdroju (Artz, 1980). Ujęcia dzwonowe innej konstrukcji znajdują się w Szczawnicy.

Ujęciami otworowymi ujmuje wody zgaszone zostały szerzej przedstawione w rozdz. 6 oraz rozdz. 9.2.

Tu warto wspomnieć tylko, że odwierty ujmuje dotąd szczawy posiadają najczęściej podlegające korozji rury okładzinowe ze stali, tylko nieraz są to rury ze stali nierdzewnej (np. stal argentytowa). Wyjątkami są rury miedziane ocynkowane (Wielka Pieniawa w Polanicy Zdroju), zaś ewenementem są rury drewniane (dębowe) do głębokości 87 i 14 m w ujęciach odpowiednio Jan Kazimierz i Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju. Obecnie filtry często wykonywane są już z rur PCV. Jako rury eksploatacyjne stosuje się powszechnie rury polietylenowe.

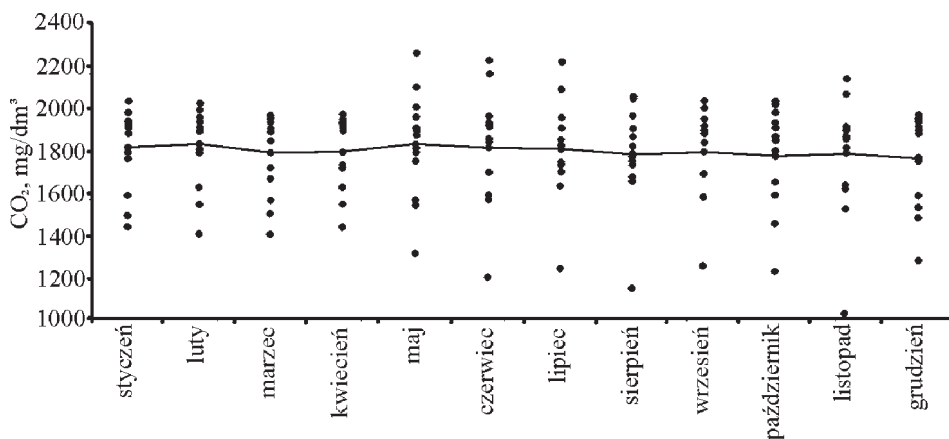
4.6. WPŁYW CZYNNIKÓW ZEWNĘTRZNYCH NA ZAWARTOŚĆ DWUTLENKU WĘGLA W UJĘCIACH WÓD LECZNICZYCH

Prawie wszystkie znane przed wiekami wystąpienia wód z dwutlenkiem węgla funkcjonują do chwili obecnej. Poza prehistorycznymi ujęciami szczaw w Szczawnie Zdroju i Jedlinie Zdroju, dotyczy to także innych miejsc wypływu szczaw wymienionych na początku rozdz. 2.2. Fakt ten wskazuje, że drogi dopływu endogenicznego dwutlenku węgla oraz miejsca wydostawania się tego gazu na powierzchnię ziemi można traktować za stałe, gdyż nie zmieniają się one w czasach historycznych. Wody zawierające CO_2 tworzą delikatny układ wodno-gazowy, bardzo czuły na wszelkie zmiany warunków zewnętrznych. Dotyczy to również suchych ekshalacji tego gazu.

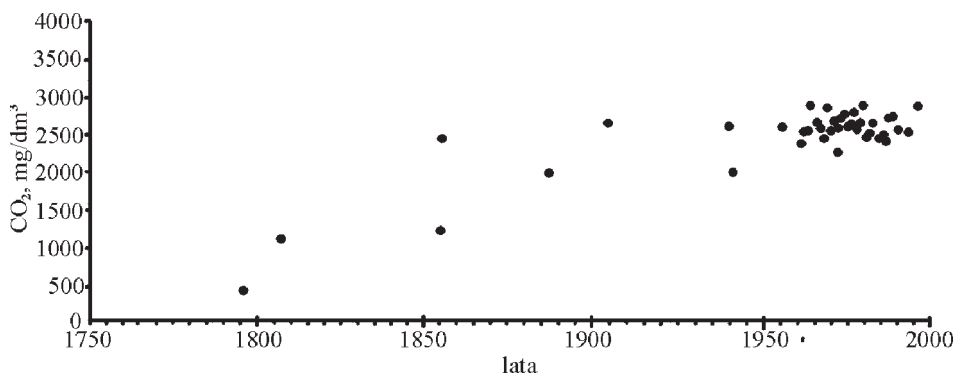
4.6.1. Czynniki naturalne

Na wpływ czynników naturalnych m.in. na zawartość dwutlenku węgla w szczawach zwrócili uwagę na początku lat siedemdziesiątych XX w. Dowgiało i Kulikowska (1972). Rozwój metod komputerowych pozwolił na ilościowy opis takich zależności, co przedstawiono w licznych pracach (Adamarczuk R., 1999; Ciężkowski i in., 1999a; Grzegorzewski, 1999; Ignyś, 2001; A. Koleśnik, 1999; I. Koleśnik, 1999; Kulikowska i Barczyk, 1985; Kulikowska i Gawecka, 1988; Maciączyk, 1997; Maciączyk i in., 1997; Mularczyk, 2000; Niewiadomski, 1997; Olearczyk, 2001; Pilich, 1982). Generalnie można stwierdzić, że:

a) stałość zawartości CO_2 w ujęciach w okresach wieloletnich widoczna jest w przeważającej większości ujęć polskich szczaw (np. rys. 4.17); świadczy to o stałym dopływie gazu z głębi. Nieznane są przyczyny nieznacznych, ale istotnych tendencji zmian (rosnących lub malejących) zawartości tego gazu w pojedynczych ujęciach w Czerniawie Zdroju, Krynicy Zdroju, Polanicy Zdroju, Rymanowie Zdroju i Wysowej. Warto zauważyć, że obserwowany nieraz wzrost zawartości dwutlenku węgla wynika z coraz lepszych warunków ujmowania źródeł (rys. 4.18).



Rys. 4.17. Stałość średnich zawartości dwutlenku węgla dla poszczególnych miesięcy w wodzie ze źródła Górne w Świeradowie Zdroju (wg Adamarczuka, 1999).

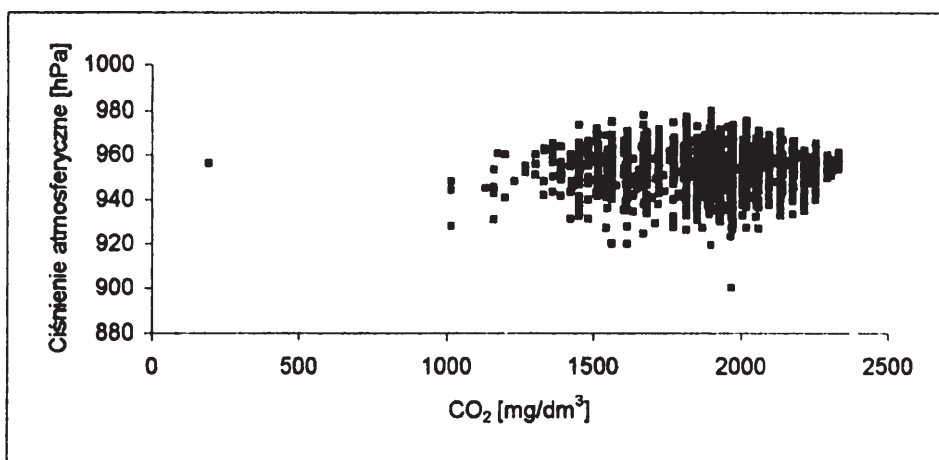


Rys. 4.18. Wzrost zawartości dwutlenku węgla w wodzie Zdroju Głównego w Krynicy Zdroju na przestrzeni lat 1796-1998 wynikający z coraz lepszych warunków technicznych ujmowania wody (wg Ciężkowskiego i in., 1999a).

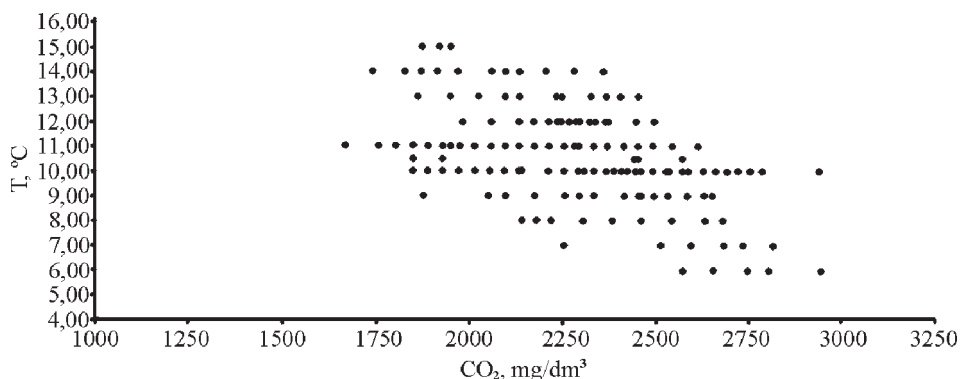
b) najczęściej nie ma reakcji zawartości dwutlenku węgla w wodach na warunki klimatyczne. Jedynie w niektórych ujęciach obserwuje się związek pomiędzy wysokością opadów a zawartością CO_2 , przy czym reakcja taka następuje po kilku miesiącach. W analizowanych ujęciach nie stwierdzono (uwzględniając zwykle średnie miesięczne) związku pomiędzy zawartością CO_2 w szczawach a ciśnieniem atmosferycznym (rys. 4.19). W nielicznych ujęciach stwierdzono związek pomiędzy zawartością CO_2 a temperaturą wód (rys. 4.20).

c) tylko w kilku ujęciach wykazano odwrotnie proporcjonalną zależność pomiędzy zawartością gazu a wydajnością ujęć.

d) tylko w nielicznych przypadkach obserwuje się dodatnią lub ujemną korelację pomiędzy zawartościami CO_2 w wodach z pojedynczych ujęć poszczególnych miejscowości.



Rys. 4.19. Przykładowy brak zależności pomiędzy zawartościami dwutlenku węgla w szczawie źródła Górne w Świeradów Zdroju a ciśnieniem atmosferycznym w latach 1990-99 ($n = 2177$; wg Ignysia, 2001).



Rys. 4.20. Zależność pomiędzy temperaturą wody a zawartością dwutlenku węgla w szczawach odwiertu nr 4 w Czerniawie Zdroju (wg Grzegorzewskiego, 1999).

e) długotrwałe i intensywne opady z lipca 1997 r. oraz wynikająca stąd pamiętna powódź spowodowały obniżenie się zawartości dwutlenku węgla w niektórych ujęciach szczaw (Ciężkowski i Rosińska-Wilczek, 1997):

- wyraźne (Polanica Zdrój i Szczawno Zdrój),
- nieznaczne (Krościenko, Krynica Zdrój, Szczawa, Szczawnica, Świeradów Zdrój, Żegiestów Zdrój).

Interesującym jest fakt, że katastrofalne, lecz krótkotrwałe powodzie z lata 1998 r. nie wpłynęły ani na ujęcia Dusznik Zdroju i Polanicy Zdroju, ani na ujęcia Krynicy Zdroju (dwukrotnie).

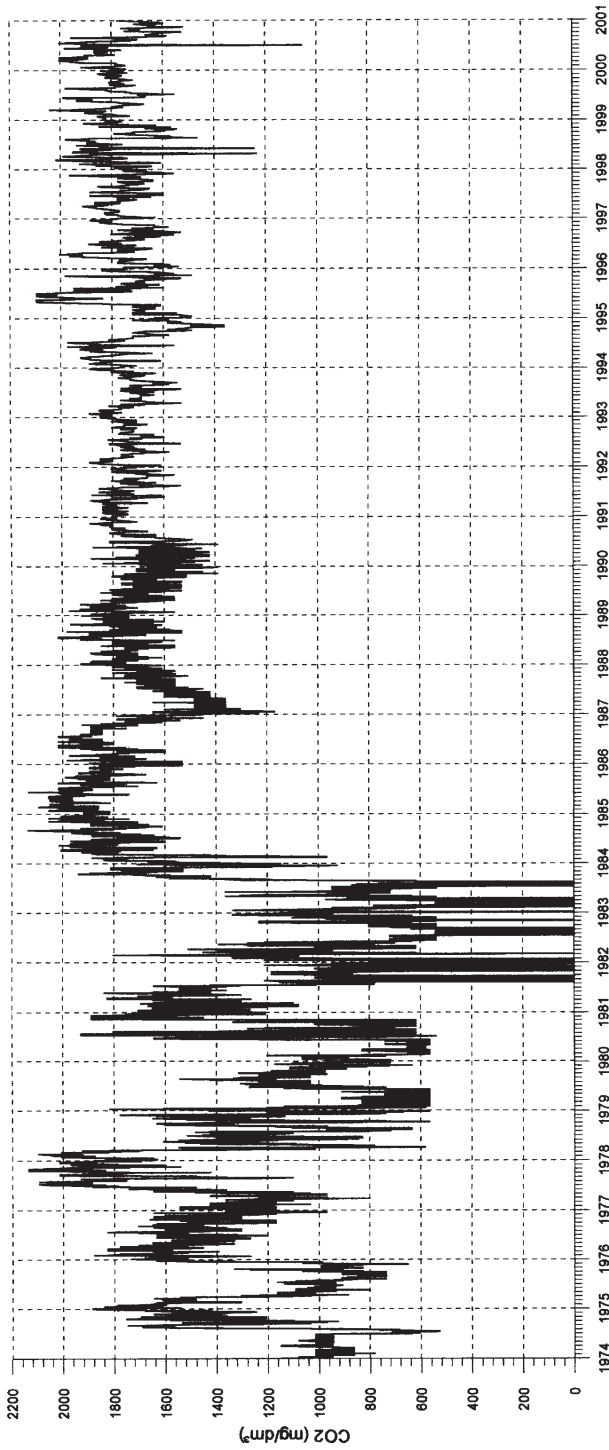
f) mówiąc o zagrożeniach dla dwutlenku węgla nie można pominąć potencjalnego geogenicznego niebezpieczeństwa, jakim są trzęsienia ziemi. Jak dotąd w Polsce nie stwierdzono ich wpływu na gaz w ujęciach wód leczniczych, ale epicentra wstrząsów, które miały miejsce tak w dalekiej, jak i bliższej przeszłości często znajdowały się w sąsiedztwie uzdrowisk (Pagaczewski, 1972). Szczególnie pod tym względem są okolice Kudowy Zdroju (z odczuwalnym wstrząsem w 1962 r. opisanym przez Fiska, 1977) oraz Krynicy Zdroju (z ostatnimi większymi wstrząsami w latach 1992-93 opisanymi m.in. przez Dębskiego i in., 1997), gdzie być może wstrząsy takie były przyczyną ścięcia zarurowania odwiertu nr 8.

Interesujące zjawisko opisał Sokołowski (1976). Bazując na danych z lat 1970-74 zaobserwował on korelację pomiędzy zawartością CO_2 w wodach ze źródeł Jan i Słotwinka w Krynicy Zdroju, przy czym charakterystyczne punkty wykresu odnoszące się do źródła Jan są opóźnione o 10 miesięcy od odpowiadających im punktów wykresu odnoszącego się do źródła Słotwinka. Odpowiednie obliczenia wykonane przez autorów w innych okresach czasu nie potwierdzają jednak tego spostrzeżenia.

4.6.2. Czynniki antropogeniczne

Znane niekorzystne zmiany zawartości dwutlenku węgla wynikają z kilku przyczyn:

- a) działalność górnictwa węglakamiennego spowodowała w rejonie wałbrzyskim:



Rys. 4.2.1. Zaniki dwutlenku węgla w latach 1981-83 w wodach ujęcia Magdalena w Szczawnicy spowodowane odsłonięciem skał podłoża i wykonywaniem głębokich wykopów przy budowie sanatorium „Navigator” (wg Józefko, 2000).

– zanik wszystkich siedmiu wypływów szczaw w bardzo znanym w XIX w. uzdrowisku Stary Zdrój i w konsekwencji jego likwidację w 1878 r. Bezpośrednią tego przyczyną było uruchomienie w sąsiedztwie źródła kopalń Gwiazda Zaranna i Gwiazda Wieczorna (Ciężkowski, 1990),

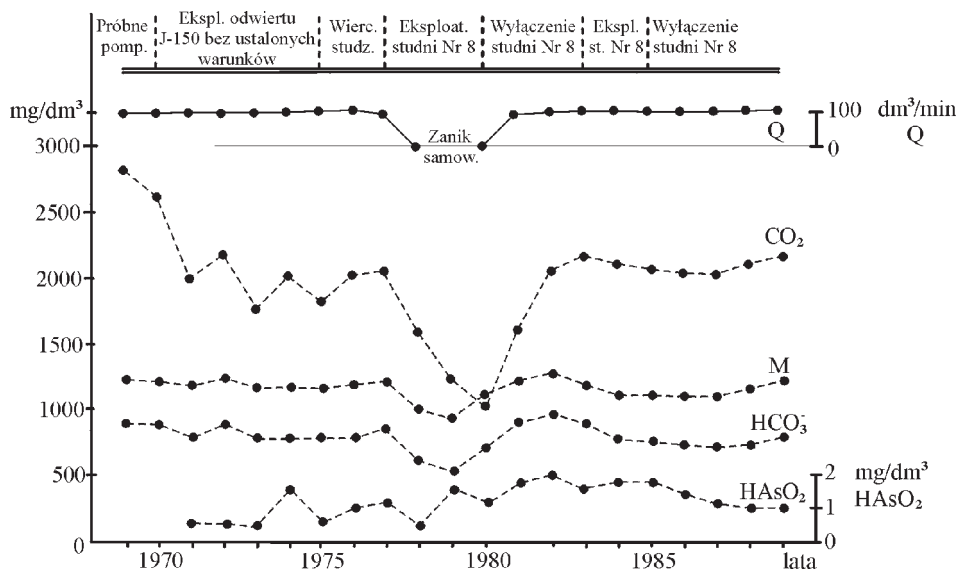
– powolny spadek zawartości CO_2 i zanik sześciu źródeł szczaw w uzdrowisku Jedlina Zdrój; ostatnie z nich zanikły w poł. XX w. Obecnie szczawy można uzyskać w dwóch odwiertach o głębokościach 292 i 646 m, tylko po ich długotrwałym pompowaniu (Fistek, 1987; Poprawski i Filbier, 1997),

– nieznaczny, ale istotny spadek mineralizacji niektórych wód leczniczych Szczawna Zdroju poprzez przechwycenie przez wentylowane wyrobiska kopalń dążącego ku powierzchni CO_2 (Czabaj, 2000);

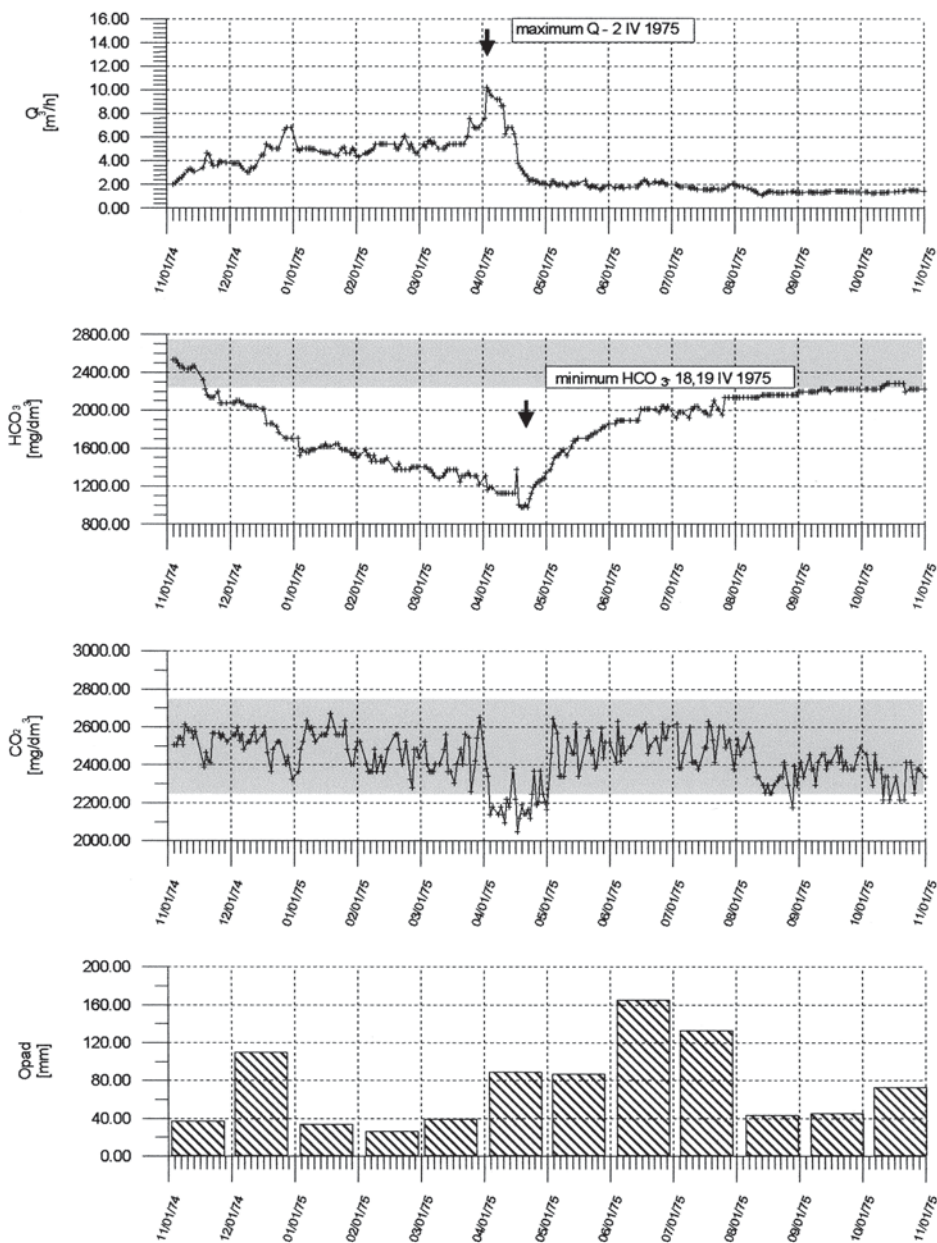
b) z m i a n y u ż y t k o w a n i a p o w i e r z c h n i dotyczyć mogą:

– odsłonięcia skał nad złożem wód poprzez usunięcie nadkładu i tym samym umożliwienie ucieczki gazu. Sytuacja taka czasowo nastąpiła w Szczawnicy w ujęciu Magdalena (rys. 4.21; budowa sanatorium w sąsiedztwie) oraz w źródle Szymon (wykopy pod kanalizację; Józefko, 2000). Wiele emocji wywołało wykonanie w sąsiedztwie istniejących ujęć wód leczniczych kilku wielkoprzestrzennych wykopów pod budowę sanatoriów w Krynicy Zdroju, poprowadzenie głębokich wykopów pod kanalizację w Polanicy Zdroju i budowa na słowackim brzegu sztolni elektrowni wodnej na Popradzie w bezpośrednim sąsiedztwie Żegiestowa Zdroju; na szczęście nie odbiły się one ujemnie w sposób trwały na złożach szczaw;

– uszczelnienia powierzchni; utwardzenie placu i budowa wiaty w sąsiedztwie rozlewni i ujęcia wody w Szczawinie spowodowało znaczny spadek zawartości CO_2 w źródle Studzienne oraz zanik ekshalacji (Ciężkowski, 1990);



Rys. 4.22. Zmiany niektórych parametrów szczawy z odwiertu J-150 w Jeleniowie spowodowane niekontrolowaną eksploatacją wód podziemnych w sąsiedztwie ujęcia (wg Sadowskiej, 1989).



Rys. 4.23. Wpływ nieszczelności komunalnej sieci wodociągowej na parametry Zdroju Głównego w Krynicy Zdroju w latach 1974-75 (wg Witczaka, za Ciężkowskim i in., 1999a). Zaciemniono średnie stężenia HCO_3^- i CO_2 z lat 1994-97 \pm 10%.

– zmiana naturalnego stanu powierzchni; okresowe usuwanie zbierającego się rumoszu powyżej tamy postawionej na potoku powoduje natychmiastowy zanik CO₂ w jednym z wypływów położonego poniżej tamy ujęcia Pitoniakówka w Szczawnicy (Józefko, 2000)

c) awarie ujęć. Zdarzały się one w wielu ujęciach wierconych różnych miejscowości; spowodowane one mogą być:

– korozją rur okładzinowych i eksploatacyjnych oraz korozją uszczelnienia. Dobrą ilustracją może być tu awaria odwiertu nr 4 w Krynicy Zdroju, w którym perforacja zarurowania oraz korozja uszczelnienia cementowego spowodowały wytworzenie się ekshalacji suchego CO₂ wokół odwiertu (Szura, 1967);

– powstawaniem „korków” żelazistych, zamykających przekrój rur; „korki” takie kilkakrotnie powodowały znaczne zmniejszenie się ilości CO₂ i wydajności odwiertu Pieniawa Józefa II w Polanicy Zdroju (Ciężkowski, 1992);

– niekontrolowaną eksploatacją innych wód; eksploatacja wód zwykłych spowodowała spadek o połowę zawartości dwutlenku węgla przy zaniku samowypływu w odwiercie J-150 w Jeleniowie (rys. 4.22).

Awarie ujęć źródeł, znane są w większości z przełomu XIX/XX w.; obecnie prawie się nie zdarzają. Wyjątek stanowią zmiany w wypływach zgazowanych wód spowodowane wykonaniem ujęcia wierconego w sąsiedztwie:

– stałe zaniki źródeł (Iwonicz Zdrój – źródła Amelia, Józef i Karol, oraz po kilka źródeł w Kudowie Zdroju i Polanicy Zdroju),

– częściowe zaniki źródeł (Duszniki Zdrój – źródło Agata i Zimny Zdrój, Polanica Zdrój – źródło Józef Stary).

d) nieraz przyczyną zmian w ujęciach są awarie innych instalacji w uzdrowisku. Dobrą ilustracją jest tu Zdrój Główny w Krynicy Zdroju, w którym obniżenie zawartości CO₂ w wodzie w latach 1974-75 (rys. 4.23) było jednym z efektów nieszczelności sieci wodociągowej przebiegającej powyżej źródła.

Bardzo czułe na wszelkie zmiany są ekshalacje dwutlenku węgla. Próba ich ujęć w celach badawczych w Złockiem namiotami foliowymi, co prowadziło do nieznacznego lokalnego wzrostu ciśnienia gazu, często kończyła się powstawaniem nowych ekshalacji poza krawędziami namiotu (Wiśniewska, 1988). Wspomniano już również o zaniku intensywnych ekshalacji w sąsiedztwie nowych odwiertów w Dusznikach Zdroju.

5. DWUTLENEK WĘGLA JAKO SUROWIEC MINERALNY

Endogeniczny dwutlenek węgla jest surowcem mineralnym wydobywającym się samoczynnie na powierzchnię Ziemi. Choć nie jest on uznany za kopalinę, przy przyjmowaniu dokumentacji określających zasoby eksploatacyjne niektórych szczaw, określa się także i z a s o b y e k s p l o a t a c y j n e CO₂ w nich występującego, traktując ten gaz tak, jakby był kopaliną towarzyszącą.

Endogeniczny dwutlenek węgla wydostaje się na powierzchnię ziemi w dwojaki sposób:

- naturalny – np. ze źródeł szczaw, z suchych ekshalacji,
- sztuczny – z odwiertów.

W obu przypadkach wchodzi on w cykl krążenia węgla i choć nieznacznie w skali kraju, to jednak zwiększa emisję gazów cieplarnianych. Gaz wypływający z odwiertów jest uruchamiany w sposób sztuczny, dlatego też nieeksploatowane odwierty powinny posiadać szczelne zagłowiczenie. Należy zauważyć, że w takim przypadku niekontrolowanej emisji dwutlenek węgla powinien być traktowany jako substancja zanieczyszczająca powietrze.

Wgłębny dwutlenek węgla, bez względu na swą genezę, przemieszcza się wzdłuż linii rozłamów z dużej głębokości ku powierzchni i w większości przypadków nasycą wody podziemne na drodze swojej migracji znajdujące się na mniejszej głębokości. Uwzględniając tę niezależność w zasilaniu CO₂ oraz jego stałość w czasach historycznych można pokusić się o podanie definicji złoża dwutlenku węgla i granic złoża.

Złożem endogenicznego dwutlenku węgla nazywamy przestrzeń w obrębie górotworu, nie ograniczoną od dołu, w której dwutlenek węgla występuje w stanie gazowym, ciekłym lub stałym, w ilościach nadających się do eksploatacji.

Za granicę złoża endogenicznego dwutlenku węgla uznać można rzut pionowy na płaszczyznę poziomą linii konturowej poprowadzonej przez skrajne przejawy CO₂ stwierdzone w górotworze oraz na lub przy powierzchni terenu (źródła, suche ekshalacje, anomalie w powietrzu podglebowym), a przekraczające wartości tła.

Otwartym pozostaje problem określania z a s o b ó w d y s p o z y c y j n y c h endogenicznego dwutlenku węgla. Obecnie trudne jest nawet sprecyzowanie ich ogólnych zasad. Bez wątpienia jednak pierwszymi czynnościami, które należy wykonać w tym zakresie powinno być:

- wykonanie zdjęć gazowych CO₂ w powietrzu podglebowym na obszarach występowania tego gazu,
 - pomiar strumienia dwutlenku węgla dążącego ku powierzchni w obszarach anomalnych,
 - wykonanie badań złożowych we wszystkich ujęciach ujmujących szczawy.
- Uzyskane wyniki powinny dać podstawę do dalszych prac w tym zakresie.

6. WYDOBYWANIE SIĘ DWUTLENKU WĘGLA I SZCZAW Z ODWIERTÓW – PODSTAWY TEORETYCZNE

6.1. SPOSOBY WYDOBYWANIA WÓD NAGAZOWANYCH

Wody nasycone dwutlenkiem węgla charakteryzują się bardzo zróżnicowaną zawartością zarówno CO_2 , ilością rozpuszczonych składników stałych (od kilkuset do kilkudziesięciu tysięcy mg w jednym dm^3 wody), jak i ilością wydobywanej wody (od około $0,033 \text{ dm}^3/\text{s}$ – Zuber w Krynicy Zdroju, do $6,67 \text{ dm}^3/\text{s}$ – Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju). Dwutlenek węgla może występować jako rozpuszczony w wodzie, a także towarzyszyć jej w formie oddzielnej fazy gazowej (pęcherzyki gazu). Proporcje wzajemne zależą od stałych równowagi i wynikają z praw fizykochemicznych.

Wody nasycone dwutlenkiem węgla mogą być wydobywane z ujęć płytkich scharakteryzowanych w rozdz. 4.5 oraz z ujęć otworowych. Eksploatacja wód z ujęć otworowych może być realizowana różnymi metodami. Najczęściej można wyróżnić:

- eksploatację samoczynną z wykorzystaniem energii złożowego dwutlenku węgla,
- eksploatację podnośnikami gazowymi, np. z wykorzystaniem części CO_2 odzyskanego z eksploatowanych szczaw i tłoczonego do ujęć z wykorzystaniem kompresorów,
- eksploatację pompami głębinowymi.

Mając powyższe na uwadze uzasadnionym staje się rozpatrywanie każdego odwiertu indywidualnie, tak pod względem zastosowania metody eksploatacji, jak również przeznaczenia wydobywanych wód i towarzyszącego im dwutlenku węgla.

Dla eksploatacji samoczynnej szczaw wymagane jest rozwiązanie zagadnień dynamiki strumienia dwufazowego w pionowym przewodzie wydobywczym odwiertu, określenie podstawowych parametrów eksploatacyjnych oraz zaprojektowanie odpowiedniego wyposażenia napowierzchniowego i wglębnego odwiertu z uwzględnieniem układu transportowego i magazynowego wody i CO_2 .

Przystępując do opracowania projektu urządzeń eksploatacyjnych, transportowych i magazynowych takiego układu w pierwszej kolejności należy zbadać, na podstawie wstępnie określonych wielkości wydobywania wody i gazu oraz ciśnień w odwiercie, czy istnieje możliwość uzyskania wydobywania samoczynnego.

Jak zaznaczono na wstępie, ilościowe stosunki wody i CO_2 wahają się w odwiertach w szerokim zakresie. O możliwościach zastosowania eksploatacji samoczynnej w

odwiertach niskociśnieniowych decyduje głównie wielkość wykładnika gazowego. Jego wstępne określenie wymaga wyposażenia odwiertu w urządzenie napowierzchniowe i wgłębne, jak pokazano na rys. 6.11.

Niezależnie jednak od stosunku fazy gazowej do fazy ciekłej, każdy układ należy rozpatrywać jako jeden hydrodynamicznie związany system. Biorąc pod uwagę wielkość spotykanych w odwiertach niskociśnieniowych wykładników gazowych (od 0 do $20 \text{ m}_n^3/\text{m}^3$) oraz głębokość odwiertów ujmujących szczawy można przyjąć, że z poziomu wodonośnego do odwiertu dopływa tylko faza ciekła. Rozpatrzmy zatem ruch wody w odwiercie przy ciśnieniu dennym wyższym od ciśnienia nasycenia.

Założmy, że przepływ jest ustalony i odbywa się w warunkach izotermicznych. Wówczas, wskutek obniżenia się poziomu dynamicznego wody w przestrzeni pierścieniowej odwiertu, a zatem obniżenia się ciśnienia, roztwór staje się przesycony i z wody wydzielają się pęcherzyki gazu o średnicy rzędu 10^{-5} cm w liczbie około 10^{15} w czasie jednej sekundy w jednym centymetrze sześciennym wody. W czasie ruchu wydzielanie się pęcherzyków gazu ze strumienia wody nie następuje równomiernie w całym przekroju rury wydobywczej, lecz zmienia się wzdłuż promienia danego przekroju. Powoduje to, że gęstość tej mieszaniny zmienia się wzdłuż promienia i rośnie od środka do ścianki rury. Różnica ta jest tym większa, im większa jest prędkość przepływu mieszaniny wodno-gazowej. W przypadku granicznym, na skutek źle dobranej średnicy rur wydobywczych, może dojść do wytworzenia się tzw. struktury pierścieniowej, dla której gęstość płynu przy ścianie rury jest równa gęstości wody, zaś w osi strumienia – gęstości gazu.

Jak z powyższego wynika, uzyskanie wydobycia samoczynnego i określonej wysokości podnoszenia się mieszaniny wodno-gazowej wymaga odpowiedniego doboru średnicy rur wydobywczych i głębokości ich zapuszczenia pod poziom dynamiczny wody w odwiercie.

Dla eksploatacji pompami głębinowymi ważne jest rozpoznanie zagadnień dynamiki strumienia dwufazowego w odwiercie, pompie i przewodzie wydobywczym dla określenia podstawowych parametrów eksploatacyjnych pozwalających uniknąć kłopotów z pracą pomp w środowisku nagazowanym.

6.2. TEORETYCZNE PODSTAWY SAMOCZYNNEGO WYDOBYCIA WODY I GAZU Z ODWIERTÓW

6.2.1. Definicje i określenia

Określenia używane dla różnych rodzajów ciśnień mierzonych w odwiercie

- Ciśnienie denne statyczne P_{ds} – jest to ciśnienie, które panuje na dnie odwiertu eksploatacyjnego po ustaleniu się warunków równowagi pomiędzy odwiertem a złożem przy zamkniętej głowicy. Ciśnienie to jest w przybliżeniu równe ciśnieniu złożowemu na głębokości dna otworu w strefie objętej działaniem danego odwiertu eksploatacyjnego.

- Ciśnienie denne dynamiczne (ruchowe) P_{dr} – jest to ciśnienie panujące na dnie odwiertu w czasie wypływu płynów złożowych (woda, gaz) z odwiertu.

- Ciśnienie głowicowe statyczne P_{gs} – mierzone na głowicy po ustaleniu się warunków równowagi, gdy nie ma żadnych przepływów w odwiercie i w złożu.

- **Ciśnienie głowicowe dynamiczne (ruchowe) P_{gr}** – mierzone na głowicy w czasie przepływu płynów w odwiercie i w złożu.
- **Ciśnienie separatorowe P_{se}** – ciśnienie mierzone na separatorze przyodwiertowym.
- **Ciśnienie odwiertowe P_o** – ciśnienie mierzone w dowolnym punkcie odwiertu pod pierwszym elementem zamykającym odwiert. Służy do wyznaczenia rozkładu ciśnienia wzdłuż osi odwiertu.
- **Ciśnienie nasycenia P_{ns}** – jest to najniższe ciśnienie, przy którym cały gaz towarzyszący wodzie (cieczy) jest w niej rozpuszczony. Wynika z tego, że wielkość ciśnienia nasycenia zależy od ilości towarzyszącego gazu.

Wykładnik gazowy $WG = Q_{ng}/Q_w$ – jest to stosunek wydatku gazu, odniesionego do warunków normalnych Q_{ng} [m_n^3/s], wydobywanego z odwiertu w warunkach występowania w separatorze ciśnienia cząstkowego CO_2 równego 101,325 kPa, do wydatku wydobywanej wody Q_w [m^3/s]. Wielkość tego wykładnika decyduje o możliwości uzyskania w danym odwiercie wydobywania samoczynnego.

Eksploatacja samoczynna jest to proces wydobywania ze złoża płynu na powierzchnię, polegający na wykonaniu pracy przez źródła energii znajdujące się w złożu i na regulowaniu przez człowieka ilości wyzwalonej energii przez te źródła. Głównymi źródłami energii złożowej jest napór wody oraz ciśnienie gazu, który znajduje się w stanie wolnym lub rozpuszczonym w wodzie.

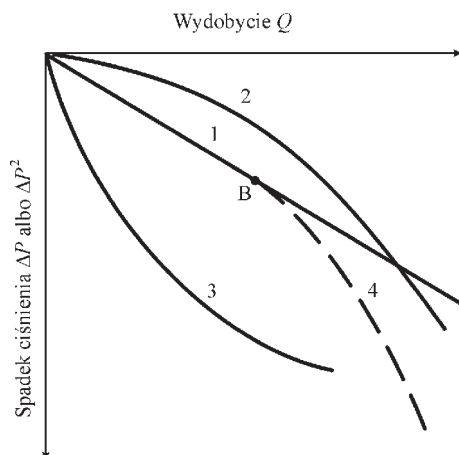
Samoczynna eksploatacja może zachodzić przy dwóch zasadniczych stanach ciśnienia na dnie odwiertu:

- ciśnienie na dnie odwiertu jest większe niż ciśnienie nasycenia. Cały gaz znajduje się w stanie rozpuszczonym w wodzie i zaczyna się wydzielać z wody dopiero w odwiercie na tej głębokości, na której ciśnienie zrówna się z ciśnieniem nasycenia. W związku z tym, poza doбором średnicy rur wydobywczych ustalenie głębokości, w której panuje ciśnienie nasycenia, posiada istotne znaczenie warunkujące w dużej mierze uzyskanie wydobywania z odwiertu.

- ciśnienie na dnie odwiertu jest mniejsze niż ciśnienie nasycenia, wówczas część gazu znajduje się już w złożu w stanie rozpuszczonym, a część w stanie gazowym, ciekłym lub stałym (klatrat). W tym przypadku ustalenie optymalnych warunków eksploatacji polega głównie na doborze średnicy rur wydobywczych względnie zwięźle ograniczających.

Krzywe wskaźnikowe – są to krzywe obrazujące wydatek szczaw Q w ujęciu jako funkcję spadku ciśnienia ΔP dla cieczy lub ΔP^2 dla gazu, gdzie $\Delta P = (P_{ds} - P_{dr})$. Na wykresach tych nanosi się niekiedy również na osi rzędnych obok różnicy ciśnień także głębokość zwierciadła wody w odwiercie. Na rys. 6.1 przedstawiono przykładowo cztery charakterystyczne krzywe wskaźnikowe (indykatorowe), których kształty zależą od warunków energetycznych wydobywania, rodzaju przepływu, właściwości płynu złożowego, przeciwcisnienia w samym złożu, przeciwcisnienia na dnie odwiertu oraz procesów fizycznych i chemicznych zachodzących w złożu. Jeżeli ciecz złożowa jest jednorodna, to w warunkach laminarnego przepływu krzywa ta jest linią prostą (1). W przypadku gdy różnica ciśnień wzrośnie, co oznacza, że w obszarze przyodwiertowym przepływ jest burzliwy, krzywa może przejść w krzywą wypukłą ku górze (4). Krzywe 2 i 3 charakteryzują przepływy w warunkach wydzielania się rozpuszczonego gazu w cieczy.

Związek zachodzący między wydatkiem mieszaniny wodno-gazowej, a różnicą ciśnień można przedstawić w postaci funkcji:



Rys. 6.1. Krzywe wskaźnikowe (opis w tekście).

$$Q = C(P_{ds} - P_{dr})^n \quad (6.1)$$

Wykładnik n występujący w równaniu (6.1) można obliczyć z pomiarów dla dwóch różnych wartości Q_1 i Q_2 oraz P_{dr1} i P_{dr2} ,

$$n = \frac{\log \frac{Q_1}{Q_2}}{\log \frac{P_{ds} - P_{dr2}}{P_{ds} - P_{dr1}}} \quad (6.2)$$

Wykładnik n można także wyliczyć z kąta nachylenia krzywej wskaźnikowej wykreślonej w podwójnej skali logarytmicznej gdzie $n = \text{tg}\alpha$.

Stałą C odczytujemy także z wykresu funkcji $\log Q = f(\log \Delta P)$ jako odcinek na osi pionowej układu współrzędnych.

Równanie ogólne krzywych wskaźnikowych jest podstawowym równaniem w postaci:

$$Q = K_D(P_{zr} - P_{dr})^n \quad (6.3)$$

gdzie:

Q – wydobycie cieczy [Mg/dobę],

K_D – współczynnik wydobycia [Mg/(dobę bar)],

P_{zr} – ciśnienie złożowe ruchowe [bar],

$n = 1$ gdy krzywa wskaźnikowa jest prostą,

$n < 1$ gdy krzywa wskaźnikowa jest krzywą wypukłą (rys. 6.1, p. 2 i 4),

$n > 1$ gdy krzywa wskaźnikowa jest wklęsłą (rys. 6.1, p. 3),

Współczynnik wydobycia K_D posiada wartość stałą wówczas, gdy ważne jest prawo Darcy'ego, a zatem gdy przepływ opisany jest funkcją liniową. Współczynnik wydobycia K_D można wyliczyć z kilku pomiarów dla danego odwiertu ze wzoru:

$$K_D = \frac{Q_C}{(P_{ds} - P_{dr})^n} \quad (6.4)$$

gdzie:

Q_C – wydobywanie cieczy [Mg/dobę],

P_{ds} – ciśnienie denne statyczne [bar],

P_{dr} – ciśnienie denne ruchowe [bar].

W praktyce najczęściej wykładnik potęgowy n równania wydajności odwiertu (6.1, 6.3) dla wód nagazowanych jest mniejszy od jedności ($n < 1$), a krzywa wskaźnikowa zwrócona jest wypukłością do osi poziomej układu współrzędnych.

6.2.2. Regulacja wydobywania

W odwiertach eksploatowanych za pomocą pomp wydobywanie ustala się przez dobór parametrów pompy takich jak: wydajność, wysokość podnoszenia i moc. W przypadku odwiertów samoczynnych wielkość wydobywania wody i gazu można regulować poprzez dobór średnicy rur wydobywczych oraz zwęzek ograniczających.

Regulacja za pomocą zwęzek ograniczających

Zwęzka jest to element wstawiony w proste i gładkie odcinki rurociągu powodujący zmniejszenie jego przekroju. Rozróżniamy

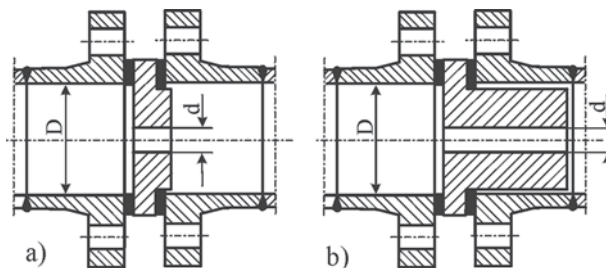
- zwężki pomiarowe,
- zwężki krytyczne,
- zwężki ograniczające.

Zwężki pomiarowe stosowane są głównie w czasie pomiarów parametrów eksploatacyjnych, mogą też służyć jako zwężki ograniczające.

Zwężki krytyczne stosowane są w odwiertach o większych ciśnieniach zapewniając krytyczną prędkość przepływu płynu przez zwężkę.

Zwężki ograniczające służą do regulacji wydobywania w samoczynnym odwiercie eksploatacyjnym. Zwężki te mogą być montowane na wypływie przed separatorem przyodwiertowym lub w dolnej części przewodu wydobywczego. Zwężka ograniczająca zamontowana w dolnej części przewodu wydobywczego umożliwi lepszą gospodarkę energią złożową i podnosi sprawność pracy przewodu wydobywczego poprzez lepsze wykorzystanie energii gazu wydobywanego wraz z cieczą.

Na rys 6.2a przedstawiono przykładowo najprostszą konstrukcję zwężki ograniczającej (regulującej) w postaci tarczy o grubości około 12 mm wykonanej ze stali nierdzewnej. Element ten ma tę zaletę, że można go łatwo zamontować i wymontować. Na rys. 6.2b przedstawiona jest poprawniejsza konstrukcja zwężki ograniczającej (regulacyjnej), lecz jej montaż i demontaż są trudniejsze.



Rys. 6.2. Zwężki ograniczające: a – tarcza, b – korek.

Średnicy prześwitu zwęzek ograniczających nie oblicza się lecz dobiera doświadczalnie śledząc wykresy wydobywania i wykładników gazowych w celu dobrania dla danego odwiertu, danego płynu i okresu eksploatacyjnego taką średnicę, która zapewnia najkorzystniejszy stosunek wydobywania cieczy i gazu, stwarzając równocześnie warunki ciągłej, spokojnej i równomiernej pracy odwiertu (Wilk, 1969).

W odróżnieniu od normalnych zwęzek ograniczających w odwiertach o większej wydajności, dużych ciśnieniach i wysokich wykładnikach gazowych stosuje się specjalny typ zwęzek, tzw. zwężki przeciwpulsacyjne, umieszczone na dole rur produkcyjnych. Zadaniem ich jest złagodzenie pulsacji występujących przy samoczynnej eksploatacji przez nieznaczne redukcje ciśnienia u spodu rur.

Regulacja wydobywania przez dobór średnicy rur wydobywczych

Proces samoczynnej eksploatacji może się zmieniać z czasem. Gdy gaz stanowi podstawowe źródło energii, to wykładnik gazowy z początku stały – z czasem może wzrastać lub maleć. Rury produkcyjne należy zatem tak dobrać, aby przez cały okres samoczynnego wydobywania płynu z odwiertu, bez względu na zmianę wykładnika gazowego i ciśnienia złoża, zabezpieczyć:

- optymalne warunki wydobywania przy umożliwieniu regulacji przepływu i zmniejszeniu strat energii,
- utrzymanie samoczynnej eksploatacji.

Dobór rur wydobywczych polega zatem na określeniu ich średnicy oraz głębokości zapuszczenia pod poziom dynamiczny wody w odwiercie z uwzględnieniem ciśnienia nasycenia. Do początku lat siedemdziesiątych ubiegłego stulecia w uzdrowiskach polskich do eksploatacji i transportu wód mineralnych stosowano głównie rury stalowe. Po rozpoczęciu produkcji rur z tworzyw sztucznych, głównie z polietylenu (PE) i po uzyskaniu atestu PZH zezwalającego na kontakt rur polietylenowych ze środkami spożywczymi, zaczęto stosować z pozytywnymi rezultatami rury PE do eksploatacji i transportu wód mineralnych (Duliński, Ropa, 1975). Zastosowanie rur z PE eliminuje całkowicie konieczność wymiany rur, gdyż nie występuje proces ich niszczenia przez korozję. Duża gładkość powierzchni rur PE oraz brak połączeń zmniejszają opory przepływu mieszaniny gazowo-wodnej oraz zmniejszają możliwość osadzania się na ściankach przewodu wydobywczego osadów, a tym samym zmniejszają częstotliwość wymiany rur na skutek zmniejszania się ich przekroju. Rury z PE produkowane są na ciśnienie wewnętrzne w dwóch wersjach 0,6 i 1,0 MPa. W ostatnim okresie produkowane są rury „sieciowane” o znacznie większej wytrzymałości, co pozwala na ich zastosowanie w odwiertach o wyższych ciśnieniach.

Istotną zaletą rur PE jest także to, że istnieje możliwość doboru średnicy rur wydobywczych na drodze eksperymentalnej z uwagi na możliwość ich wymiany w odwiercie bez potrzeby stosowania maszyny wyciągowej. Szeroki asortyment rur PE w odniesieniu do średnic (25, 32 mm, itd.) pozwala, przy małych wykładnikach gazowych, na uzyskanie wydobywania samoczynnego.

Rury PE mogą być także stosowane jako rury eksploatacyjne przy eksploatacji pompami głębinowymi. Dla bezpieczeństwa pompa winna być dodatkowo zawieszona na linie – np. taternickiej.

6.2.3. Separacja i separatory

Zagadnienie wydzielania CO_2 z wydobywanej wody uzależnione jest od jej przeznaczenia. W przypadku, gdy woda nasycona CO_2 jest przeznaczona do celów leczniczych, jej odgazowanie powinno przebiegać w możliwie najmniejszym stopniu. Separator nie powinien mieć wypełnień powodujących zwiększone wydzielanie się gazu z wody. Również dopływ mieszaniny wodno-gazowej do separatora oraz jej przepływ w separatorze winien mieć charakter laminarny.

Jeżeli wydobywany wraz z wodą gaz przeznaczony jest do produkcji ciekłego CO_2 , a woda kierowana jest do rozlewni i do dalszego uzdatniania, wówczas separator winien być wewnętrznie wyposażony w wypełnienia kształtkowe zwiększające efekt odgazowania wody. W tym przypadku korzystnym jest zapewnienie przepływu turbulენტnego.

Podział, działanie i budowa separatorów

Separatory wody i CO_2 pracują na zasadzie różnicy ciężarów właściwych. W procesie separacji wykorzystuje się takie zjawiska jak:

- rozproszenie strumienia wypływającego płynu do separatora,
- działanie siły odśrodkowej,
- działanie siły ciężkości.

Oddzielacze (separatory) dzielimy zatem na:

- grawitacyjne,
- odśrodkowe.

Ze względu na konstrukcję separatory dzielimy na: stojące, leżące, kuliste.

Ze względu na wysokość ciśnienia roboczego separatory dzielimy na:

- wysokiego ciśnienia powyżej 2,5 MPa,
- średniego ciśnienia do 0,5 MPa,
- niskiego ciśnienia do 0,1 MPa.

Obliczenia hydrodynamiczne separatorów

Najczęściej spotykane w praktyce separatory mają konstrukcję opartą na działaniu siły ciężkości. Prędkość opadania cząstek cieczy w środowisku gazowym pod wpływem siły ciężkości obliczamy z równania:

$$W = \left[\frac{4gd_{sr}(\rho_c - \rho_g)}{3\rho_g C} \right]^{0,5} \quad (6.5)$$

gdzie:

W – prędkość opadania cząsteczki cieczy [m/s],

g – przyspieszenie ziemskie [m/s^2],

d_{sr} – średnia średnica cząstek przy założeniu, że mają kształt kulisty [m],

ρ_c – gęstość cieczy, w warunkach separacji [kg/m^3],

ρ_g – gęstość gazu w warunkach separacji [kg/m^3],

C – współczynnik, przy burzliwym przepływie strumienia równy 0,44 [-].

Według Campbella (1988) wzór powyższy uwzględnia zarówno siły przyciągania jak i siły przeszkadzające osadzaniu się kropeł, a także prawo Newtona ujmujące siły hamujące ruch cząstek w strumieniu przepływającym ruchem burzliwym.

W przypadku przepływu laminarnego, dla obliczenia prędkości opadania kropli cieczy w środowisku gazowym stosuje się wzór Stokes'a:

$$W = \frac{gd^2(\rho_c - \rho_g)}{18\eta} \quad (6.6)$$

gdzie: η – współczynnik lepkości dynamicznej cieczy [Pa·s],
Średnicę separatora obliczamy ze wzoru:

$$D_s = \sqrt{\frac{Q_s P_b z T_s}{67824 V_s P_s T_0}} \quad (6.7)$$

gdzie:

D_s – wewnętrzna średnica separatora [m],

Q_s – przepustowość separatora [m³/dobę],

P_b – ciśnienie barometryczne [Pa],

z – współczynnik ściśliwości gazu [-],

T_s – temperatura gazu w separatorze [K],

V_s – średnia prędkość przepływu gazu w separatorze [m/s],

P_s – ciśnienie w separatorze [Pa],

T_0 – temperatura przyjęta do obliczeń $T_0 = 293$ K

W separatorach grawitacyjnych pionowych wymagane jest, aby średnia prędkość przepływu gazu w separatorze była mniejsza od prędkości opadania kropli cieczy we wstecznym strumieniu gazu

$$V_s < W \quad (6.8)$$

W praktyce przyjmuje się obliczeniowo prędkość przepływu gazu w wartości 0,7 do 0,8 prędkości opadania kropli cieczy o założonej średnicy

$$V_s = (0,7 \div 0,8) W \quad (6.9)$$

Średnią prędkość przepływu gazu w separatorze obliczamy z równania ciągłości strumienia

$$V_s = \frac{Q_x}{F} \quad (6.10)$$

gdzie:

V_s – średnia prędkość przepływu gazu w separatorze [m/s],

F – powierzchnia przekroju separatora [m²],

Q_x – wydatek przepływającego przez separator gazu zredukowany do warunków ciśnienia i temperatury panującej w separatorze (obliczony z równania (6.33)) [m³/s].

Przyjmując średnią prędkość $V_s = 0,785 W$, średnicę separatora pionowego obliczymy ze wzoru (6.7) przyjmując prędkość opadania kropli W [m/s] obliczoną wzorem (6.5). Dla obliczenia wysokości separatora H przyjmuje się, że powinien być spełniony warunek $H > 7D_w$.

Dla odpowiedniego dobrania średnicy separatora konieczna jest znajomość wielkości kropli cieczy unoszonych przez gaz. Dokładne pomiary wykazują, że w mieszaninie ciecz-gaz krople posiadają różną wielkość lecz przeważają krople o średnicy rzędu 100 μ m. Przy prawidłowo dobranej prędkości przepływu gazu w separatorach grawitacyjnych ilość unoszonej cieczy może być radykalnie zmniejszona. Jednak cząsteczki cie-

czy o bardzo małych średnicach będą w dalszym ciągu unoszone przez gaz. W rozwiązaniach konstrukcyjnych separatorów, dla oddzielenia tych cząsteczek, stosuje się na wypływie gazu z separatora łapacze mgły (demistry) .

Działanie separatora

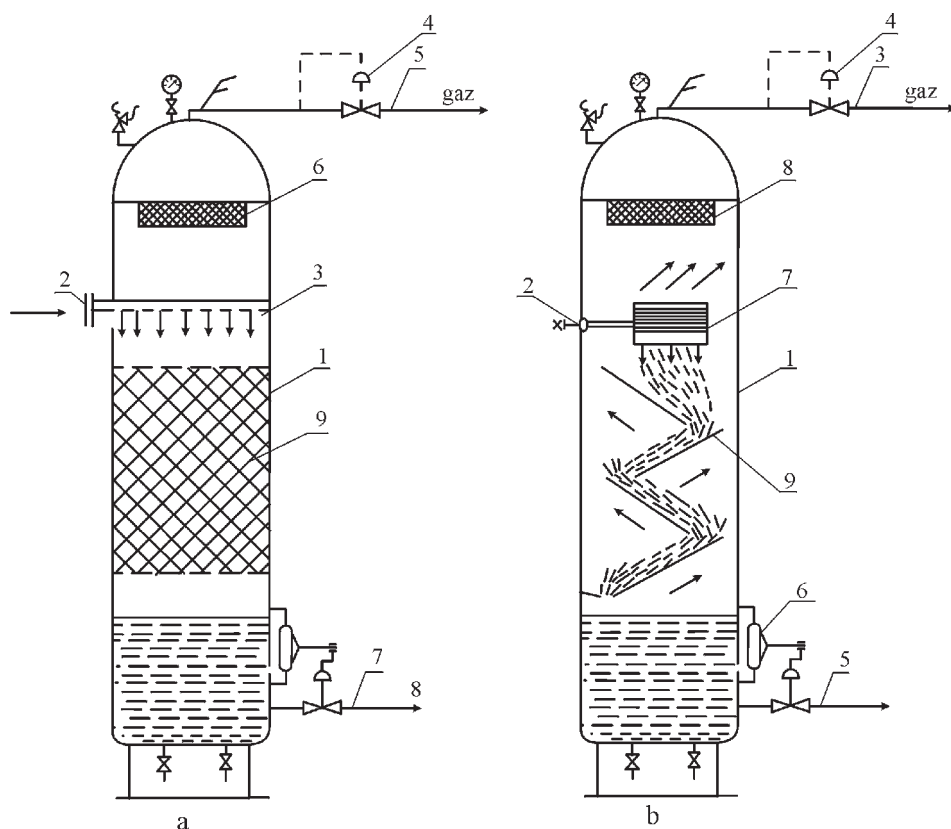
Płyn z odwiertu wpływa do separatora z dużą prędkością. Na skutek zmiany przekroju (zwiększenia) zmniejsza się prędkość przepływającego płynu. Z chwilą, gdy prędkość przepływu spadnie poniżej prędkości krytycznej, następuje wypadanie z niego cząstek cieczy pod wpływem siły ciężkości. W procesie tym dużą rolę odgrywa siła adhezji cieczy do przedmiotów stałych przez tą ciecz omywanych. Wykorzystując zjawisko adhezji, wewnątrz separatora wykonane jest w ten sposób, aby spływający w dół strumień płynu napotykał na przeszkody. Separator, w których wewnątrz usytuowane są elementy typu żaluzji, pęku siatek czy innych kształtek określa się nazwą separatorów inercyjnych. Osadzanie kropelek cieczy na tych elementach przebiega pod wpływem siły bezwładności. Stąd efektywność separatorów żaluzyjnych, siatkowych i z innym wypełnieniem zależy w dużym stopniu od liniowej prędkości „uderzenia” gazu w żaluzję, siatkę lub inną przeszkodę. W przypadku separatorów siatkowych prędkość gazu powinna wynosić od 1,5 do 4 m/s.

Separator żaluzyjne stosowane są w przypadkach, w których nie jest wymagana duża efektywność separacji.

W praktyce przemysłowej, szczególnie w pomieszczeniach zamkniętych, ze względu na małą zajmowaną część pomieszczeń, znalazły zastosowanie separator pionowe. Na rys. 6.3a przedstawiono schematycznie separator pionowy z wypełnieniem. Do separatora króćcem (2) dopływa mieszanina wodno-gazowa. W rozdeszczaczu następuje rozbitcie strumienia. W zależności od wymaganego stopnia odgazowania wody, separator w dolnej części wypełniony jest kształtkami (9) typu pierścieni Rashig’a, pierścieni Białeckiego, pierścieni Bednarskiego, wypełnienia komórkowego, względnie innymi kształtkami. Dla oddzielenia małych cząstek cieczy znajdujących się w gazie odpływowym w górnej części separatora umieszczony jest łapacz mgły (demister) (6). Odpływ gazu z separatora odbywa się króćcem (5) zaś woda jest automatycznie odprowadzana przewodem (8). Regulacja ciśnienia w separatorze odbywa się za pomocą reduktora (4), zaś regulacja poziomu wody odbywa się za pomocą regulatora poziomu cieczy (7).

Na rys. 6.3b przedstawiono natomiast separator pionowy z żaluzjami. Woda wraz z gazem dopływa króćcem (2) do urządzenia rozdeszczającego (7), po rozdrobnieniu strumienia woda (płyn) spływa w dół po listwach (9) gdzie następuje oddzielenie gazu od wody. Oddzielony gaz przepływa w górną część separatora pomiędzy przegrodami zmieniając prędkość i kierunek przepływu, co powoduje dokładniejsze oddzielenie cząstek wody niesionej przez gaz. Niezależnie od tego, w górnej części separatora, dla oddzielenia pozostałych w gazie cząstek wody zainstalowane jest urządzenie (8) demister (łapacz mgły). Regulacja ciśnienia i poziomu wody w separatorze odbywa się za pomocą reduktora gazu (4) i regulatora poziomu wody (6).

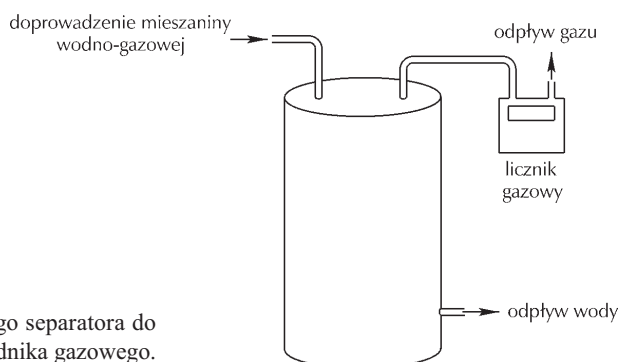
W praktyce terenowej, w celu przybliżonego określenia wykładnika gazowego, dopuszczalne jest stosowanie prostych separatorów, np. w kształcie walca, beczki (rys. 6.4).



Rys. 6.3. Schemat separatora pionowego.

a – Separator z wypełnieniem: 1 – walczak, 2 – króciec dopływu płynu, 3 – rozdeszczacz, 4 – reduktor, 5 – odpływ gazu, 6 – demister (łapacz mgły), 7 – regulator poziomu cieczy, 8 – odpływ wody, 9 – wkład kształtkowy.

b – Separator z żaluzjami: 1 – walczak, 2 – dopływ płynu, 3 – odpływ gazu, 4 – reduktor, 5 – odpływ wody, 6 – regulator poziomu wody, 7 – urządzenie rozdeszczające, 8 – demister (łapacz mgły), 9 – listwy.



Rys. 6.4. Schemat uproszczonego separatora do przybliżonego określenia wykładnika gazowego.

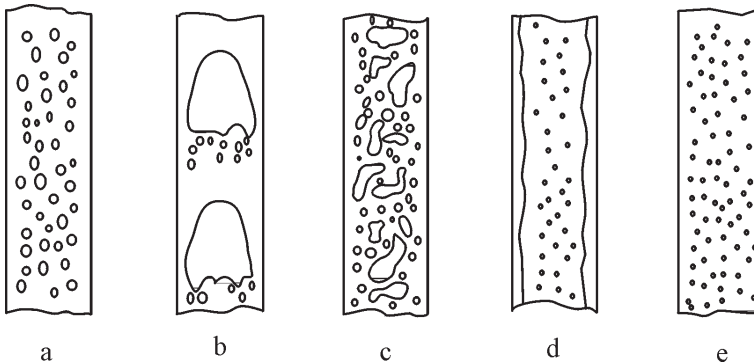
6.2.4. Wpływ struktury strumienia gazowo-wodnego na proces eksploatacji

Jak zaznaczono w rozdz. 4.3.4 ilościowe stosunki wody i dwutlenku węgla w wodach naturalnie nagazowanych spotyka się w dowolnie szerokich granicach. Niezależnie jednak od stosunku fazy gazowej do fazy ciekłej, każdy układ (odwiert) należy rozpatrywać indywidualnie, jako jeden hydrodynamicznie związany system. Na proces wydobywania samoczynnego wody zgazowanej mają wpływ takie parametry przepływu mieszaniny gazowo-wodnej w pionowym przewodzie wydobywczym jak:

- opory tarcia,
- straty ślizgania,
- straty spowodowane przyspieszeniem strumienia gazowo-wodnego, jak również wskutek zmiany prędkości przy dopływie do rur wydobywczych.

Ustalenie optymalnych warunków eksploatacji dla odwiertu samoczynnego wymaga zatem doboru takich parametrów urządzeń eksploatacyjnych, przy których opory przepływu będą najmniejsze. Znaczący wpływ na eksploatację mieszaniny w przewodzie wydobywczym ma także struktura strumienia gazowo-wodnego. Duliński (1968) podaje 5 zasadniczych struktur, które obrazowo przedstawiono także na rys. 6.5:

- Struktura emulsyjna charakteryzuje się tym, że w strumieniu cieczy znajdują się rozproszone pęcherzyki gazu, których ilość i wielkość może być różna.
- Struktura pociskowa powstaje przy większej objętości gazu niż w przypadku struktury emulsyjnej. Pęcherzyki gazu łączą się z sobą przyjmując kształt pocisków, które przy przepływie zajmują cały przekrój przewodu wydobywczego na określonej długości tego przewodu. Pomiedzy „pociskami” gazu znajduje się woda (ciecz) oraz częściowo rozproszone pęcherzyki gazu.
- Struktura pianowa stanowi przejście pomiędzy strukturą pociskową i strukturą pierścieniową. Charakteryzuje się ona nieregularnymi różnej wielkości pęcherzykami gazu i posiada bardzo niestabilny charakter. Ta forma przepływu występuje szczególnie przy dużych średnicach rur wydobywczych i przy dużych ciśnieniach.
- Struktura pierścieniowa tworzy się na skutek zwiększania się ilości gazu w strumieniu. Wzrost ilości gazu wolnego powoduje, że część cieczy ścieka w dół po ściankach



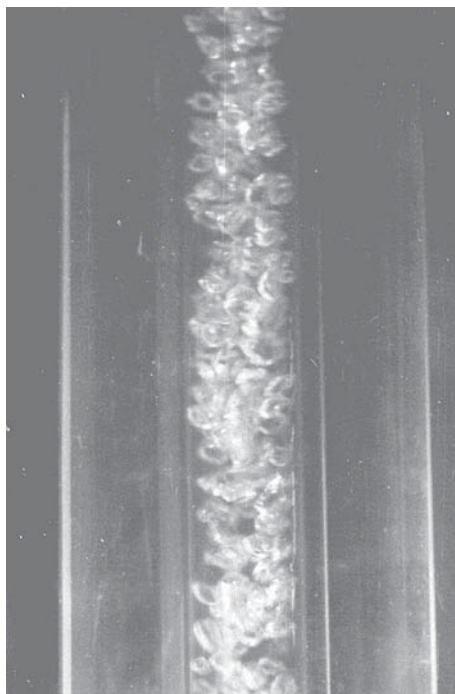
Rys. 6.5. Struktury strumienia gazowo-wodnego w pionowym przewodzie wydobywczym (Duliński, 1968): a – emulsyjna, b – pociskowa, c – pianowa, d – pierścieniowa, e – rozbryzgowa.

przewodu wydobywczego, tworząc pierścień cieczowy, zaś część podnosi się wraz z gazem w jądrze strumienia tworząc ośrodek dyspersyjny. Gaz przy tej strukturze w środku strumienia przepływa z dużą prędkością.

– Struktura rozbryzgowa charakteryzuje się tym, że cała faza ciepla transportowana jest w formie kropeł w strumieniu przepływającego gazu. Struktura ta występuje tylko przy dużych prędkościach przepływającego gazu i małych ilościach cieczy (np. krynickie Zubery).

Wymuszenie odpowiedniej struktury przepływu w praktyce jest bardzo trudne i uzależnione głównie od istniejących warunków złożowych (ciśnienie, wydajność wody i gazu), ale także od założonego celu zagospodarowywania wody i gazu. W przypadku przeznaczenia wody mineralnej do celów leczniczych korzystnym jest uzyskanie struktury emulsyjnej (a) strumienia gazowo-wodnego. Zabezpiecza to wodę przed nadmierną utratą CO_2 i obniżeniem jej własności fizykochemicznych. Jeżeli natomiast planowane jest zagospodarowanie dwutlenku węgla, wówczas najkorzystniejsza byłaby struktura rozbryzgowa (e).

Na rys. 6.6 pokazano na fotografii przykłady rozwoju struktur strumienia gazowo-wodnego w szklanej pionowej rurze, uzyskane w warunkach laboratoryjnych.



Rys. 6.6. Struktury strumienia gazowo-wodnego są zmienne w zależności od ilości wtłaczanego gazu do rury wydobywczej; przykład struktury pianowej (Duliński, 1968).

6.2.5. Pomiar objętości gazu wydzielonego z wody

W zależności od ilości i ciśnienia gazu można wykonać pomiar za pomocą gazomierzy miechowych, turbinowych, rotorowych i zwężkowych. W przypadku niskich ciśnień gazu za separatorem celowym jest stosowanie gazomierzy mechanicznych, natomiast przy wyższych ciśnieniach i dużych natężeniach przepływu gazu stosowane są gazomierze zwężkowe.

W przypadku gazomierzy zwężkowych zasada pomiaru jest oparta na zwężce pomiarowej wbudowanej w rurociąg przepływu gazu. Po wbudowaniu zwężki pomiarowej w rurociąg powstaje różnica ciśnień statycznych między stroną dopływową a odpływową, czyli zgodnie z kierunkiem przepływu płynu. Strumień masy przepływającego płynu można wyznaczyć na podstawie zmierzonej wartości różnicy ciśnień wykorzystując informacje dotyczące przepływającego płynu i warunków, w jakich zwężka pomiarowa jest stosowana, tj. zgodnie z normą PN-EN-ISO-5167-1:2000 oraz normami zakładowymi ZN-G-4001÷4009/1995. Metodę taką można stosować, ponieważ strumień masy jest

związany z różnicą ciśnień. Do obliczenia strumienia masy lub strumienia objętości stosujemy następujące wzory:

$$q_m = \frac{C}{\sqrt{1-\beta^4}} \varepsilon_1 \frac{\pi}{4} d^2 \sqrt{2\Delta P \rho_1} \quad (6.11)$$

lub

$$q_m = \frac{C}{\sqrt{1-\beta^4}} \varepsilon_2 \frac{\pi}{4} d^2 \sqrt{2\Delta P \rho_2} \quad (6.12)$$

gdzie:

C – współczynnik przepływu obliczany za pomocą wzoru odpowiadającemu zastosowanemu odbiorowi ciśnień, zależy od liczby Re i przewężenia β – PN-EN ISO-5167-1:2000 [-],

β – przewężenie; $\beta = d/D$ [-],

d – średnica otworu zwężki w warunkach roboczych [mm],

D – średnica rurociągu [mm],

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – współczynniki ekspansji odniesione do warunków przed i za zwężką [-],

ΔP – ciśnienie różnicowe [Pa],

ρ_1, ρ_2 – gęstości płynu (gazu) odniesione do warunków przed i za zwężką [kg/m³].

Strumień objętości obliczamy korzystając z zależności:

$$q_v = \frac{q_m}{\rho} \quad (6.13)$$

gdzie ρ oznacza gęstość płynu w temperaturze i pod ciśnieniem wyznaczania strumienia objętości.

Dla praktycznych obliczeń ilości gazu w warunkach normalnych równanie (6.11) po wprowadzeniu stałych oraz wyrażeniu średnicy otworu zwężki pomiarowej w mm zamiast w metrach oraz wydatku gazu w warunkach normalnych w m_n³/h zamiast m_n³/s poprzez zastosowanie równania redukcyjnego, równanie obliczeniowe ma postać (norma ZN-G-4002/1995):

$$Q_{ng} = 0,0039986 \frac{C}{\sqrt{1-\beta^4}} \varepsilon_1 d^2 \sqrt{\Delta P \frac{\rho_1}{\rho_n^2}} \quad [\text{m}_n^3/\text{h}] \quad (6.14)$$

gdzie;

Q_{ng} – wydatek gazu [m_n³/h],

C – współczynnik przepływu (obliczony wg normy PN-EN-ISO-5161-1:2000)

β – przewężenie; $\beta = d/D$ [-]

d, D – [mm],

ΔP – ciśnienie różnicowe [Pa],

ρ_n – gęstość gazu w warunkach normalnych [kg/m_n³],

ρ_1 – gęstość gazu w warunkach roboczych przed zwężką pomiarową [kg/m³],

ε_1 – współczynnik ekspansji odniesiony do warunków przed zwężką pomiarową [-].

Wymagania dotyczące instalacji zwężki pomiarowej

- Przepływ dotyczy płynu przemieszczającego się w rurociągu o przekroju kołowym.
- Przepływający płyn powinien całkowicie wypełnić odcinek pomiarowy rurociągu.

- Zwężka pomiarowa powinna być wbudowana w rurociąg w takim położeniu, w którym warunki przepływu przed zwężką pomiarową są zbliżone do warunków występujących w obszarze o profilu w pełni ukształtowanego przepływu.
- Zwężka pomiarowa powinna być wbudowana między dwoma prostoliniowymi odcinkami o stałej powierzchni przekroju poprzecznego.
- Zwężka powinna być wykonana z materiału nie korodującego o znanym współczynniku rozszerzalności.
- Wymagana długość odcinka prostoliniowego zmienia się w zależności od typu armatury i kształtek znajdujących się przed i za zwężką pomiarową oraz zależy od przeżęnia β (PN-EN-ISO-5161-1:2000).
- Przekrój rury w odcinku pomiarowym powinien być kołowy na całej nominalnej długości prostego odcinka rurociągu.
- Średnica wewnętrzna D odcinka pomiarowego powinna być zgodna z wymaganiami dla danego rodzaju zwężki pomiarowej.
- Wewnętrzna powierzchnia odcinka pomiarowego powinna być czysta, wolna od wżerów i osadów na długości co najmniej $10D$ przed i $4D$ za zwężką pomiarową.
- Dla gazu osłona czujnika temperatury powinna być wmontowana między nią a zwężką pomiarową w odległości co najmniej $5D$ oraz maksimum $15D$.

6.2.6. Rozkład ciśnienia i ciężaru właściwego w rurach wydobywczych

Dla uzyskania pełnej informacji o warunkach hydrodynamicznych w danym odwiercie istnieje potrzeba określenia rozkładu ciśnień, ciężaru właściwego oraz prędkości mieszaniny gazowo-wodnej w przewodzie wydobywczym i w przestrzeni pierścieniowej w odwiercie.

W oparciu o wstępne pomiary ilości CO_2 gazowego, ilości wody, ilości CO_2 rozpuszczonego w wodzie, temperatury wody i gazu, ciśnień głowicowego statycznego, ruchowego w rurkach wydobywczych i w przestrzeni pierścieniowej, przeprowadzamy obliczenia dla uzyskania wymienionych wyżej charakterystyk:

- wykreślenie krzywej rozkładu ciężaru właściwego mieszaniny wodno-gazowej wzdłuż rur wydobywczych przeprowadzamy wg równania

$$\gamma_m = \frac{P(\gamma_w - \alpha\gamma_g) + P_{ns}\alpha\gamma_g}{P(1 - \alpha) + P_{ns}\alpha} \quad (6.15)$$

gdzie:

P – ciśnienie w danym przekroju [Pa],

P_{ns} – ciśnienie nasycenia [Pa],

γ_w – ciężar właściwy wody [N/m^3],

γ_g – ciężar właściwy gazu [N/m^3],

α – współczynnik absorpcji Bunsena [m_n^3/m^3],

- wykreślenie krzywej rozkładu ciśnienia w odwiercie korzystając z danych rozkładu ciężaru właściwego γ_m ,
- krzywą rozkładu prędkości mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym możemy uzyskać wzorem uproszczonym znając ilość rozpuszczonego CO_2 w roz-

patrywanym przekroju zredukowaną do warunków ciśnienia i temperatury w tym przekroju, ilość wydobywanej wody oraz wewnętrzną średnicę rur wydobywczych.

$$W_x = \frac{Q_x}{F} \quad (6.16)$$

gdzie:

W_x – prędkość mieszaniny wodno-gazowej [m/s],

Q_x – wydatek gazu zredukowany do warunków w danym przekroju rur wydobywczych [m³/s],

F – rozpatrywany przekrój rur [m²].

Obliczenie można wykonać także wzorem rozwiniętym z uwzględnieniem oporów przepływu (Ropa i in., 1978).

Na rys. 6.7 pokazano przykładowo charakterystyki rozkładu ciśnienia wzdłuż osi rur wydobywczych i w przestrzeni pierścieniowej, ciężaru właściwego w rurach wydobywczych oraz prędkości przepływu w rurach wydobywczych.

6.2.7. Erupcja

Pod pojęciem erupcji wg Uliaszka i in. (1984) należy rozumieć każdy co do intensywności przypływ płynu złożowego do odwiertu, a w dalszej kolejności na powierzchnię, który wystąpił w wyniku niedoboru ciśnienia dennego dynamicznego (ruchowego) w stosunku do ciśnienia złożowego.

Rozróżnia się kilka faz erupcji:

Erupcja wstępna, zwana również umownie przypływem, jest to początkowa faza przypływu płynu złożowego do otworu, który został wstrzymany przez odpowiednie zamknięcie głowicy przeciwerupcyjnej (GPE).

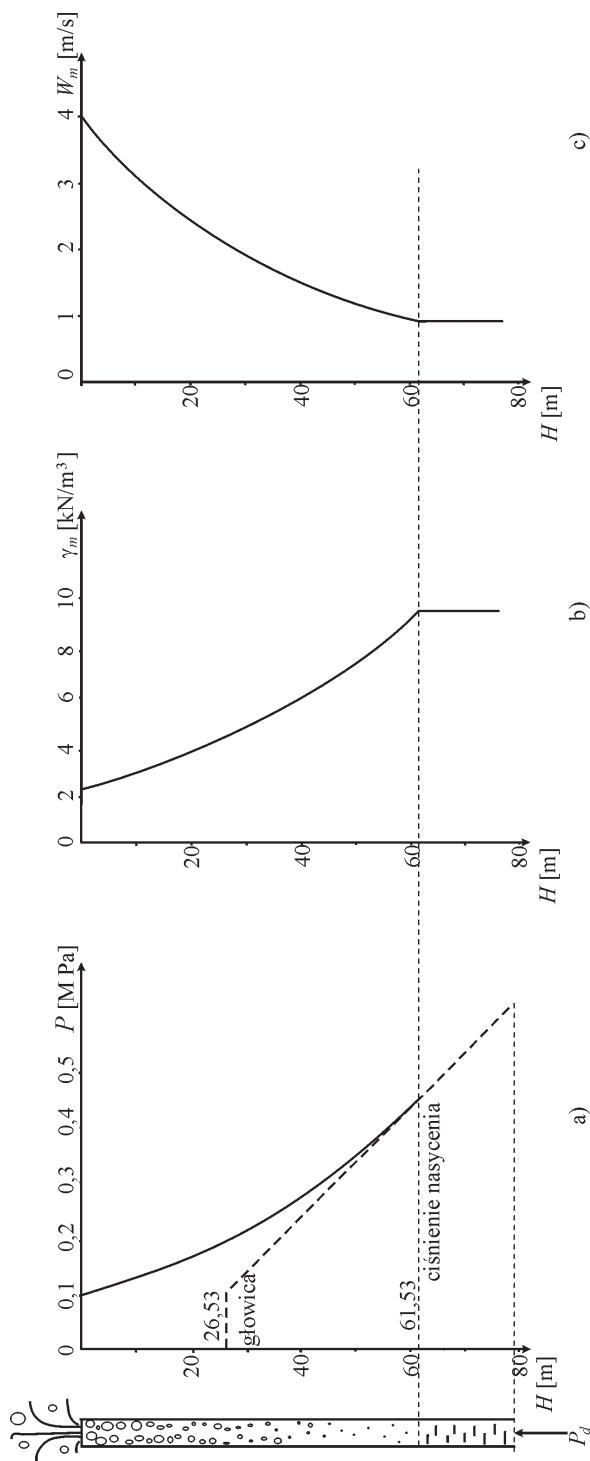
Erupcja rozwinięta jest to przypływ płynu złożowego do otworu przerwany zamknięciem GPE, z tym, że wielkości charakterystyczne (rodzaj płynu, wielkości i różnica ciśnień) w odniesieniu do danych określających stan techniczny otworu przekraczają wartości krytyczne, przy których niemożliwe lub utrudnione jest przywrócenie równowagi w otworze bez wywołania dodatkowych komplikacji, przy zastosowaniu zasady stałego ciśnienia dennego równego lub większego od złożowego.

W celu uniknięcia komplikacji i utrudnień związanych z likwidacją erupcji rozwiniętej podstawowymi zasadami prowadzącego wiercenia powinno być:

- stworzenie technicznych, technologicznych i organizacyjnych warunków umożliwiających wykrycie i przerwanie przypływu przez zamknięcie wylotu otworu w takiej fazie, aby przywrócenie równowagi ciśnienia mogło się odbywać w maksymalnie bezpiecznych warunkach,
- ciągłe śledzenie przebiegu wiercenia,
- okresowe sprawdzanie prawidłowego funkcjonowania urządzeń zabezpieczających i stanu technicznego otworu,
- przewidywanie mogących nastąpić komplikacji w otworze w czasie jego głębenia.

Erupcja podziemna jest to niekontrolowany przepływ płynu złożowego między poziomami o różnym ciśnieniu złożowym.

Erupcja otwarta jest to wypływ płynu złożowego na powierzchnię w wyniku uszkodzenia urządzeń zabezpieczających wylot otworu albo przewodu wiertniczego, względ-



Rys. 6.7 Charakterystyki rozkładu ciśnienia, ciężaru właściwego i prędkości mieszanki gazowo-wodnej w otworze „Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju.

a – $P = f(H)$, b – $\gamma_m = f(H)$, c – $W_m = f(H)$.



Rys. 6.8. Niekontrolowana erupcja dwutlenku węgla podczas wiercenia otworu nr 11 (Zuber II) w Krynicy Zdroju (17.07.1933 r., fot. inż. Frank; wg Świdzińskiego, 1953).



Rys. 6.9. Erupcja szczawy z odwiertu Jan Kazimierz w Dusznikach Zdroju podczas prac rekonstrukcyjnych (1969 r.; fot. Wiktor Marcinkiewicz).



Rys. 6.10. Erupcja szczawy z odwiertu Złockie-6 w Złockiem po dłuższym okresie jego postoju (2001 r., fot. Jerzy Adamus).

nie w następstwie przepływu płynu za rurami okładzinowymi. Ten rodzaj erupcji następuje na skutek utraty kontroli nad otworem, a erupcja tego typu zwana jest również erupcją niekontrolowaną (np. rys. 6.8).

Wody nasycone dwutlenkiem węgla są skłonne do wydzielania gazu pod wpływem różnych impulsów obniżających ciśnienie w odwiercie nawet jeśli zwierciadło statyczne płynu jest położone poniżej wylotu otworu. Jeśli jest to odwiert nie zabezpieczony lub niedostatecznie zabezpieczony, a pobudzona mieszanina gazowo-wodna osiągnie wylot odwiertu to może nastąpić erupcja niekontrolowana. Dalszy rozwój zjawiska często przypomina zachowanie się gejzerów (rys. 6.9 i 6.10), a intensywność kolejnych wpływów zależy od intensywności dopływu płynów ze złoża. Przy małym dopływie i niskim wykładniku gazowym erupcja może samoczynnie zakończyć się i otwór wraca do stanu równowagi z ciśnieniem złożowym.

Różne zachowanie się wypływów z odwiertów zależnie od wykładnika gazowego i ciśnienia złożowego opisuje Dowgiałło (1969a; za Kerkisem, 1956).

6.3. OBLICZENIA PARAMETRÓW OPTIMALNEGO WYDOBYCIA ZASOBÓW DWUTLENKU WĘGLA EKSPLOATOWANEGO Z ODWIERTÓW

Sposób prowadzenia obliczeń związanych z optymalizacją eksploatacji wód nasyconych dwutlenkiem węgla został przedstawiony głównie dla eksploatacji samoczynnej. Uzyskane rezultaty pozwalają także na określenie możliwości eksploatacji z użyciem pomp głębinowych.

6.3.1. Bilans ciśnień w odwiercie

W odwiercie wyposażonym w rurki wydobywcze istnieje statyczna równowaga ciśnień. Uruchomienie eksploatacji w okresie początkowym powoduje zachwianie tej równowagi. Po pewnym czasie przy ustalonym wydobywaniu ustala się nowa równowaga pomiędzy słupem wody w przestrzeni pierścieniowej, działającej na dany przekrój, a słupem mieszaniny wodno-gazowej w rurach wydobywczych, przy uwzględnieniu ciśnień w separatorze i w przestrzeni pierścieniowej odwiertu. Dla uzyskania wydobywania samoczynnego w odwiercie musi być spełniona następująca zależność:

$$\gamma_w H_{st} + \gamma_g H_1 + P_g > \gamma_{m\acute{s}r} \cdot H_2 + \Delta P + P_s \quad (6.17)$$

w której:

γ_w – ciężar właściwy wody [MN/m³],

H_{st} – poziom wody w odwiercie w warunkach statycznych [m],

γ_g – ciężar właściwy gazu [MN/m³],

H_1 – wysokość słupa gazu nad zwierciadłem wody do głowicy odwiertu [m],

P_g – ciśnienie głowicowe w przestrzeni pierścieniowej [MPa],

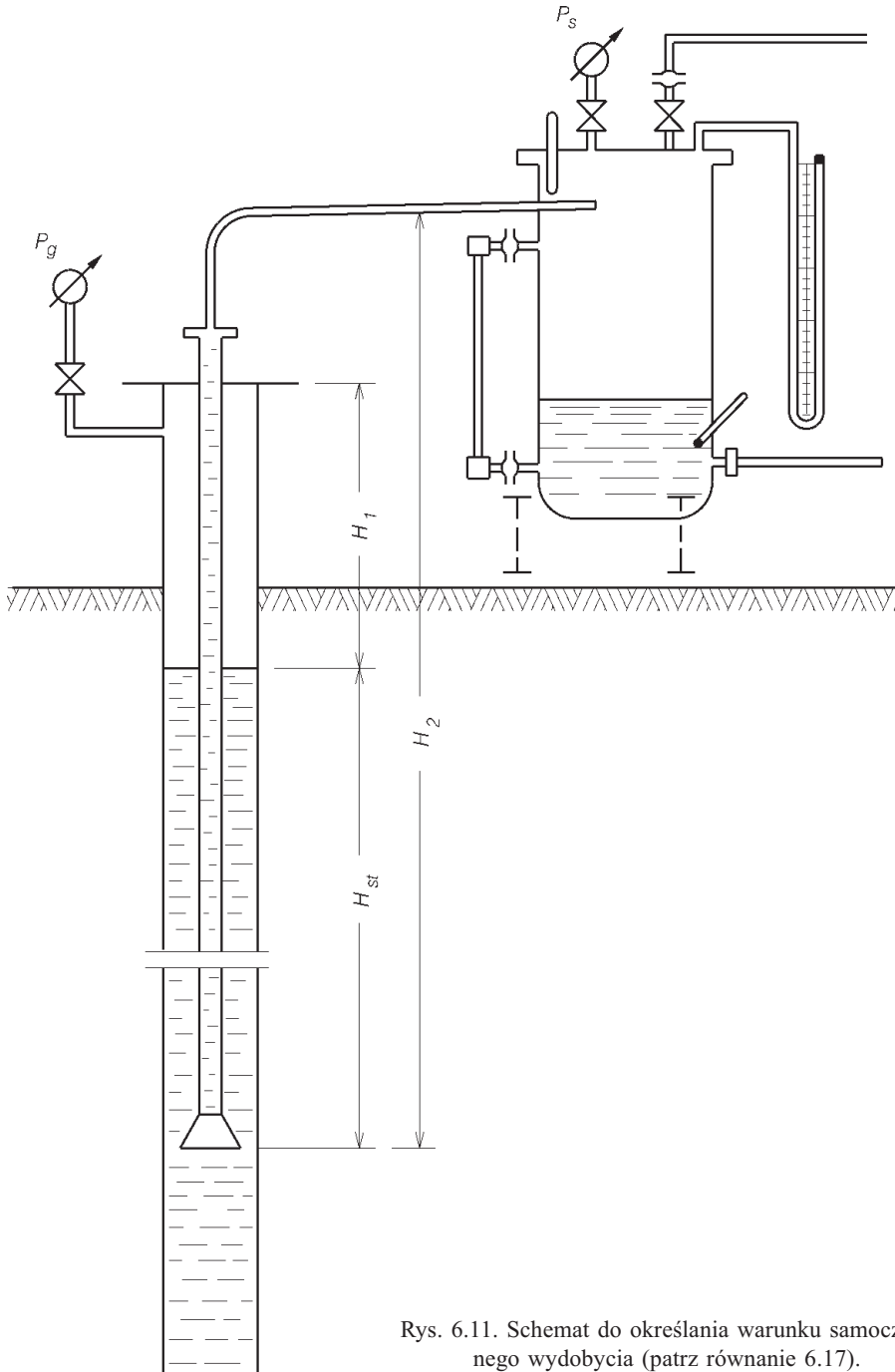
$\gamma_{m\acute{s}r}$ – średni ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej [MN/m³],

H_2 – wysokość słupa mieszaniny wodno-gazowej [m],

ΔP – strata ciśnienia wywołana oporami przepływu [MPa],

P_s – ciśnienie w separatorze [MPa].

Ustalony poziom dynamiczny wody w warunkach eksploatacji przedstawiono na rys. 6.11.



Rys. 6.11. Schemat do określania warunku samoczynnego wydobywania (patrz równanie 6.17).

W przypadku odwiertów o dużym wykładniku gazowym uzyskanie wydobywania samoczynnego nie przedstawia większych trudności. Szczególnej dokładności w doborze średnicy przewodu wydobywczego i głębokości zapuszczenia tego przewodu pod poziom dynamiczny wody w odwiercie wymagają odwierty o małych wykładnikach gazowych. Jeżeli do odwiertu zapuści się rurki wydobywcze o małej średnicy, to na skutek dużych prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej zasadniczy wpływ na układ energetyczny będzie mieć człon dynamiczny. W tym przypadku samoczynny wypływ wody i gazu z odwiertu ustaje w krótkim czasie. Jeżeli do tego odwiertu zapuści się rury wydobywcze o znacznie większej średnicy, z uwagi na duży ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej zasadniczy wpływ na układ energetyczny wywierać będzie człon statyczny podanej zależności. Jeżeli dodatkowo uwzględni się opory przepływu, to nie można uzyskać wydobywania samoczynnego.

W przypadku odwiertu o dużym wykładniku gazowym mogą również zaistnieć trudności w utrzymaniu wywołanego wydobywania samoczynnego, gdy średnica rur wydobywczych będzie zbyt duża. Wydajność urządzenia wydobywczego byłaby wówczas większa od wydatku przepływu wody ze złoża do odwiertu. Po przekroczeniu krytycznej wartości poziomu dynamicznego wody w przestrzeni pierścieniowej odwiertu nastąpi zanik wypływu samoczynnego. Jak z powyższego wynika podstawowymi parametrami dla uzyskania i utrzymania wydobywania samoczynnego są: średnica rur wydobywczych, głębokość ich zapuszczenia pod poziom dynamiczny wody w odwiercie, ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym oraz prędkość przepływu.

6.3.2. Określenie wysokości podnoszenia mieszaniny wodno-gazowej

Energia potencjalna systemu dwufazowego, będącego wynikiem wydzielającego się z wody CO_2 i wzrostu jego objętości przy zmianie ciśnienia, stopniowo zmienia się w energię ruchu mieszaniny wody i gazowego CO_2 . Należy mieć na uwadze, że nie całość energii wydzielającego się z wody i rozprężającego gazu wykorzystywana jest na podniesienie wody. Znaczna część tej energii zużywana jest na pokonanie oporów przepływu mieszaniny wodno-gazowej. Zatem rzeczywista strata wysokości hydraulicznej H_{rz} nagazowanej dwutlenkiem węgla wody mineralnej w rurze wydobywczej na danym od-cinku, zaczynając od głębokości pełnego nasycenia do linii wypływu, zużyta jest na podniesienie nagazowanej wody na wysokość H_2 , pokonanie oporów hydraulicznych H_t wywołanych tarciem płynu o ściankę rury wydobywczej, stratę wysokości hydraulicznej H_o spowodowaną względnym ruchem gazu wewnątrz strumienia oraz stratę H_p wywołaną prędkością gazu. Zatem równanie na określenie rzeczywistej straty wysokości hydraulicznej ma postać:

$$H_{rz} = H_2 + H_t + H_o + H_p \quad (6.18)$$

Wyrażając każdy z członów prawej strony tego równania przez zmienną ciśnienia, przy uwzględnieniu prawa rozpuszczalności CO_2 w wodzie, określamy poszczególne człony tego równania, korzystając z zależności:

$$dH_{rz} = dF/\gamma_m \quad (6.19)$$

i

$$\int_0^{H_m} dH_z = \int_{P_b}^P \frac{1}{\gamma_w} dP \quad (6.20)$$

otrzymujemy zależność uwikłaną ciśnienia od wysokości podnoszenia słupa wody nagazowanej dwutlenkiem węgla $H_m = f(P)$ w postaci równania (6.21):

$$\begin{aligned} H_m = & \frac{1}{\gamma_w} \left[(P - P_b) - \alpha(P - P_b) + \alpha P_{ns} \ln \frac{P}{P_b} \right] - \\ & + \frac{0,0827 \lambda Q_w^2}{D_w^5 \gamma_w} \left[\frac{1}{2} \alpha^3 P_{ns}^3 \left(\frac{1}{P_b^2} - \frac{1}{P^2} \right) + 3 \alpha^2 P_{ns}^2 (1 - \alpha) \left(\frac{1}{P_b} - \frac{1}{P} \right) + 3 \alpha P_{ns} (1 - \alpha)^2 \ln \frac{P}{P_b} + (1 - \alpha)^3 (P - P_b) \right] - \\ & + \frac{0,785 D_w^2 w_{sr}^2 \alpha}{Q_w \gamma_w (1 - \alpha)} \left[\frac{P_{ns}}{1 - \alpha} \ln \frac{(1 - \alpha)P + P_{ns} \alpha}{(1 - \alpha)P_b + P_{ns} \alpha} - (P - P_b) \right] - \frac{Q_w^2 \alpha^2 P_{ns}^2}{48,36 D_w^4} \left(\frac{2}{\alpha P_{ns}} - \frac{2}{P_{ns}} + \frac{2}{P} \right)^2 \end{aligned} \quad (6.21)$$

gdzie:

H_m – wysokość podnoszenia słupa mieszaniny wodno-gazowej w rurkach wydobywczych [m],

P – ciśnienie w rozpatrywanym przekroju rury wydobywczej [MPa],

P_{ns} – ciśnienie nasycenia [MPa],

P_b – ciśnienie barometryczne [MPa],

γ_w – ciężar właściwy wody [MN/m³],

α – współczynnik absorpcji Bunsena dla CO₂ w wodzie [m_n³/m³],

λ – liczba oporu przepływu w rurze wydobywczej [-],

Q_w – objętościowy wydatek wody [m³/s],

D_w – wewnętrzna średnica rury wydobywczej [m],

w_{sr} – średnia prędkość względna gazu [m/s].

Obliczenie wysokości podnoszenia mieszaniny wodno-gazowej w sposób przybliżony, bez uwzględnienia oporów przepływu, można wykonać za pomocą wzoru:

$$H_m = \frac{P_1 - P_2}{\gamma_{msr}} \quad (6.22)$$

gdzie:

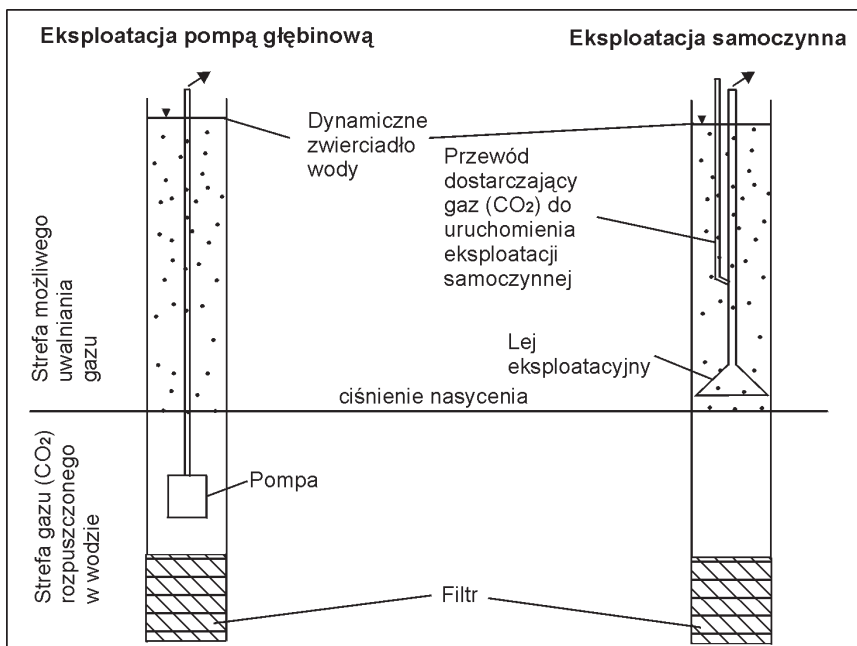
H_m – wysokość podnoszenia [m],

P_1 i P_2 – ciśnienie w rozpatrywanych przekrojach [MPa],

γ_{msr} – średni ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej [MN/m³].

6.3.3 Ustalenie głębokości zapuszczenia rur wydobywczych

Jak zaznaczono wyżej, jednym z istotnych parametrów dla uzyskania wydobywania samoczynnego jest głębokość zapuszczenia lejka produkcyjnego. Generalnie, rurki wydobywcze zakończone lejkiem produkcyjnym winny być zapuszczone do głębokości mniejszej niż panujące w otworze ciśnienie nasycenia (rys. 6.12) i nie głębiej niż zaczyna się perforacja rur (filtr). W przypadku eksploatacji za pomocą pomp w celu wyeliminowa-



Rys. 6.12. Głębokość zapuszczenia pompy głębinowej i leja eksploatacyjnego.

nia zjawiska kawitacji i zagazowywania się pomp powinny one być zapuszczone do głębokości poniżej ciśnienia nasycenia. Zarówno w pierwszym, jak i w drugim przypadku ustalenie ciśnienia nasycenia w odwiercie posiada istotne znaczenie.

Dla obliczenia ciśnienia nasycenia koniecznym jest wstępne określenie:

- ilości gazowego CO_2 wydobywanego wraz z wodą,
- ilości wydobywanej wody,
- pomiar ciśnienia głowicowego w przestrzeni pierścieniowej odwiertu,
- pomiar rozpuszczonego CO_2 w wodzie,
- wstępne ustalenie poziomu dynamicznego wody w odwiercie przy założonym wydobyciu.

Mając wielkość wykładnika gazowego (WG) oraz ilość CO_2 rozpuszczonego w wodzie obliczamy sumaryczną ilość CO_2 towarzyszącego wydobywanej wodzie:

$$a = a' + a'' \quad (6.23)$$

$$a'' = \rho_n WG \quad (6.24)$$

gdzie:

- a – sumaryczna ilość CO_2 towarzysząca wydobyciu 1 dm^3 wody $[\text{g}/\text{dm}^3]$,
- a' – zawartość CO_2 rozpuszczonego w wodzie przy ciśnieniu cząstkowym CO_2 1 bar $[\text{g}/\text{dm}^3]$,
- a'' – ilość gazowego CO_2 towarzysząca wydobyciu 1 dm^3 wody $[\text{g}/\text{dm}^3]$,

ρ_n – gęstość gazu w warunkach normalnych [g/dm^3],
 WG – wykładnik gazowy [m_n^3/m^3].

Mając określoną, sumaryczną ilość CO_2 , z wykresu (rys. 3.3) podającego zależność rozpuszczalności CO_2 w wodzie w funkcji ciśnienia i temperatury odczytujemy wielkość ciśnienia nasycenia. Znając ciśnienie nasycenia i wielkość ciśnienia głowicowego ruchowego w przestrzeni pierścieniowej odwiertu oraz poziom dynamiczny wody w odwiercie przy ustalonym wydobyciu określamy głębokość, do jakiej winien być zapuszczony na rurach lej produkcyjny.

Przyjmując izotermiczny charakter przepływu mieszaniny wodno-gazowej w odwiercie, długość kolumny rur wydobywczych można także obliczyć z zależności:

$$L = H - \frac{P_{dr} - P_{ns}}{\gamma_m} \quad (6.25)$$

gdzie:

L – głębokość zapuszczenia rur wydobywczych [m],
 H – całkowita głębokość odwiertu [m],
 P_{dr} – ciśnienie denne ruchowe [MPa],
 P_{ns} – ciśnienie nasycenia [MPa],
 γ_m – ciężar właściwy wody w przedziale $P_{dr} - P_{ns}$, [MN/m^3].

Dla obliczenia ciśnienia dennego ruchowego wykorzystano równanie uwzględniające ciśnienie głowicowe ruchowe w przestrzeni pierścieniowej odwiertu, ciśnienie słupa gazu w przedziale od głowicy odwiertu do poziomu dynamicznego wody (przy założeniu nieruchomego słupa gazu), ciśnienie słupa mieszaniny wodno-gazowej w przedziale: poziom dynamiczny wody – poziom panującego ciśnienia nasycenia oraz ciśnienie słupa wody w przedziale: poziom ciśnienia nasycenia – dno odwiertu w postaci:

$$P_{dr} = P_{gr} e^{\frac{0,03415 S_g H_1}{z_w T_{sr}}} + \gamma_{msr} H_2 + \gamma_w H_3 \quad (6.26)$$

gdzie:

P_{dr} – ciśnienie denne ruchowe [MPa],
 P_{gr} – ciśnienie głowicowe ruchowe [MPa],
 e – podstawa logarytmu naturalnego,
 S_g – gęstość względna gazu [-],
 H_1 – wysokość słupa gazu w odwiercie [m] (rys. 6.11),
 H_2 – wysokość słupa mieszaniny wodno-gazowej [m],
 H_3 – wysokość słupa wody bez gazu w postaci pęcherzyków [m],
 γ_{msr} – średni ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej [MN/m^3],
 γ_w – średni ciężar właściwy wody [MN/m^3],
 T_{sr} – średnia temperatura gazu w odwiercie [K],
 z_{sr} – średni współczynnik ściśliwości CO_2 dla zakresu ciśnień (P_{dr}, P_{ns}) [-].

6.3.4. Obliczenie ciężaru właściwego mieszaniny wodno-gazowej

Dla obliczenia wysokości podnoszenia i uzyskania wydobycia samoczynnego istotną rolę odgrywa ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej w rurach wydobywczych,

który różni się od ciężaru właściwego wody w tym większym stopniu, im większą część w jednostce objętości mieszaniny zajmuje gaz.

Dla obliczenia średniego ciężaru właściwego mieszaniny wodno-gazowej γ_{msr} wykorzystano równanie (6.15) na obliczenie ciężaru właściwego tej mieszaniny w rozpatrywanym przekroju przewodu wydobywczego.

Średnią wartość ciężaru właściwego γ_{msr} dla wysokości kolumny rur od ciśnienia P_1 do P_2 można określić z równania:

$$\gamma_{msr} = \frac{1}{P_1 - P_2} \int_{P_2}^{P_1} \gamma_m(P) dP = \frac{1}{P_1 - P_2} \left[\int_{P_2}^{P_1} \frac{P(\gamma_w - \alpha\gamma_g) dP}{P(1-\alpha) + P_{ns}\alpha} + \int_{P_2}^{P_1} \frac{P_{ns}\alpha\gamma_g dP}{P(1-\alpha) + P_{ns}\alpha} \right] \quad (6.27)$$

Po scałkowaniu w granicach $P_1 \div P_2$ otrzymujemy następującą, ostateczną postać wzoru (6.28):

$$\gamma_{msr} = \frac{1}{(P_1 - P_2)(1-\alpha)} \left\{ (\gamma_w - \alpha\gamma_g) \left[(P_1 - P_2) + \frac{P_{ns}\alpha}{(1-\alpha)} \ln \frac{(1-\alpha)P_2 + P_{ns}\alpha}{(1-\alpha)P_1 + P_{ns}\alpha} \right] + \frac{P_{ns}\alpha\gamma_g}{(1-\alpha)} \ln \frac{(1-\alpha)P_1 + P_{ns}\alpha}{(1-\alpha)P_2 + P_{ns}\alpha} \right\} \quad (6.28)$$

gdzie:

γ_{msr} – średni ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej [MN/m³],

P_1 – ciśnienie w rozpatrywanym przekroju rur wydobywczych [MPa],

$P_2 = P_s = 0,1$ MPa – ciśnienie w separatorze [MPa],

P_{ns} – ciśnienie nasycenia [MPa],

γ_w – ciężar właściwy wody [MN/m³],

γ_g – ciężar właściwy gazu [MN/m³],

α – współczynnik absorpcji Bunsena CO₂ w wodzie [m³/m³].

6.3.5. Wstępne ustalenie średnicy rur wydobywczych

Z uwagi na uciążliwość prac przy praktycznym doborze średnicy rur wydobywczych dla uzyskania wydobywania samoczynnego, na drodze teoretycznej średnicę rur wydobywczych obliczamy wstępnie z równania:

$$D_w = 0,2628 \sqrt{\frac{\gamma_w \alpha}{P_1 - P_w}} \sqrt[3]{\frac{Q_w \alpha}{L - \frac{(P_1 - P_w)}{\gamma_w}}} \quad (6.29)$$

gdzie:

D_w – średnica rur wydobywczych [m],

γ_w – ciężar właściwy wody [MN/m³],

L – długość kolumny rur wydobywczych [m],

P_1 – ciśnienie na poziomie leja produkcyjnego [MPa],

P_w – ciśnienie na wypływie z rur wydobywczych [MPa],

α – współczynnik absorpcji Bunsena [m³/m³],

Q_w – wydatek wody [m³/s].

Dokładniejsze obliczenia dla doboru średnicy rur wydobywczych z uwzględnieniem różnych zmian wydajności wody i gazu, ciśnień w odwiercie oraz zmian głębokości zanu-

rzenia do odwiertu rur wydobywczych przeprowadza się komputerowo obliczeniami za pomocą równania (6.21) lub z wykorzystaniem symulacji komputerowej według programu „Perform”. Głównym zadaniem jest ocena możliwości wydobywczych w istniejących i projektowanych warunkach geologicznych i odwiertowych wykorzystująca analizę spadku ciśnień w poszczególnych elementach systemu złoża – odwiert.

Program „Perform” pozwala na wykorzystanie analizy węzłowej dla przepływów jedno i wielofazowych w otworach. W szczególności jest możliwa analiza przepływów wielofazowych woda–gaz, gaz–ropa naftowa–woda. Program wykorzystuje zarówno analityczne korelacje dopływu do odwiertu uwzględniające skomplikowany sposób udostępnienia odwiertu poprzez filtr, perforację, otwarty interwał (otwór bosy). W przypadku perforacji możliwy jest jej dokładny opis związany z zasięgiem, gęstością otworów perforacyjnych i uszkodzeniem strefy przyodwiertowej.

6.3.6. Obliczenie prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym

Parametrem mającym znaczny wpływ na układ hydrodynamiczny w przewodzie wydobywczym jest prędkość przepływu mieszaniny wodno-gazowej. Zmiany ciśnienia wzdłuż przewodu wydobywczego oraz ruch turbulencyjny powodują uwalnianie się dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie.

W przypadku wód nasyconych gazami rozpuszczalnymi, zagadnienie matematycznego opisu ruchu mieszaniny wodno-gazowej jest skomplikowane, gdyż wraz ze zmianą ciśnienia zmienia się zarówno masa, jak i objętość wolnego CO_2 wydzielonego z wody. Powoduje to dodatkowy wzrost prędkości mieszaniny wodno-gazowej, a zatem wzrost oporów przepływu w przewodzie wydobywczym. Prowadząc dalej rozważania należy założyć, że przepływ odbywa się w rurach pionowych, w warunkach izotermicznych, a ruch mieszaniny wodno-gazowej jest ustalony oraz że wszystkie parametry w rozpatrywanym przekroju strumienia są stałe i jednakowe dla obu faz. Założenie izotermicznego przepływu uzasadnione jest tym, że mimo znacznego spadku temperatury CO_2 przy spadku ciśnienia ($\sim 10^\circ\text{C}/1\text{MPa}$ – efekt Joule’a-Thomsona) stosunek masy gazu do masy wody jest bardzo mały i stąd pojemność cieplną wody niweluje spadek temperatury gazu.

Dla obliczenia prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym służy równanie:

$$W_m = \frac{Q_w + \frac{P_n \cdot Q_g - \alpha Q_w (P_{pr} - P_n)}{P_{pr}}}{0,785 D_w^2} = \frac{Q_w + \frac{\alpha Q_w (P_{ns} - P_{pr})}{P_{pr}}}{0,785 D_w^2} \quad (6.30)$$

gdzie:

W_m – prędkość mieszaniny wodno-gazowej w danym przekroju przewodu wydobywczego [m/s],

Q_w – wydatek wody [m^3/s],

P_{pr} – ciśnienie ruchowe w danym przekroju [Pa],

P_n – ciśnienie normalne [Pa],

P_{ns} – ciśnienie nasycenia [Pa],

D_w – wewnętrzna średnica rur wydobywczych [m],

α – współczynnik absorpcji Bunsena [m_n^3/m^3],

Q_g – wydatek gazu w separatorze, w którym ciśnienie $P_s = P_n$ [m^3/s].

Do wykonania obliczeń i wykreślenia krzywej rozkładu prędkości mieszaniny wodno-gazowej w pionowym przewodzie wydobywczym należy założyć rozkład ciśnienia w przewodzie w zakresie od ciśnienia nasycenia do ciśnienia w separatorze. Mając ilość gazowego CO₂ wydzielonego z wody przy założonym ciśnieniu (przekroju przewodu), prędkość mieszaniny wodno-gazowej możemy obliczyć z uproszczonego wzoru:

$$W_m = \frac{Q_x + Q_w}{F} \quad (6.31)$$

gdzie:

W_m – prędkość mieszaniny wody i gazu w rozpatrywanym przekroju rur wydobywczych [m/s],

Q_x – wydatek wydobywanego CO₂ w warunkach ruchowych [m^3/s],

Q_w – wydatek wydobywanej wody [m^3/s],

F – pole powierzchni przekroju rur wydobywczych [m^2].

Ilość gazu wydzielonego z wody przy danym ciśnieniu i temperaturze odczytujemy z wykresu (rys. 3.3). Objętość gazu V_x w warunkach ruchowych obliczamy z równania redukcijnego gazów w postaci:

$$V_x = \frac{P_n V_n T_x z}{T_n P_x} \quad (6.32)$$

gdzie:

P_n – ciśnienie normalne [MPa],

P_x – ciśnienie w rozpatrywanym przekroju [MPa],

V_n – objętość gazu w warunkach normalnych [m_n^3],

T_n – temperatura normalna [K],

T_x – temperatura w rozpatrywanym przekroju [K],

z – współczynnik ściśliwości CO₂ [-].

Minimalną prędkość gazu potrzebną do wyniesienia wody z odwiertu obliczamy z zależności:

$$W_{\min} = 0,023 \frac{\delta^{0,25} (\rho_w - \rho_g)^{0,25}}{\delta^{0,5}} \quad (6.33)$$

gdzie:

δ – napięcie powierzchniowe woda-gaz [N/m],

ρ_w – gęstość wody [kg/m^3],

ρ_g – gęstość gazu [kg/m_n^3].

W przypadku małych wykładników gazowych, gdy energia rozprężającego się gazu nie pozwala na wydobywanie samoczynne, istnieje możliwość podjęcia eksploatacji przy pomocy pomp wstępnych. W celu uniknięcia zjawiska kawitacji pompa powinna być zawieszona poniżej ciśnienia nasycenia (p. rys. 6.12).

6.4. ZASADY OPTYMALIZACJI WYDOBYCIA CO₂

Zasoby eksploatacyjne wolnego dwutlenku węgla wydobywanego w ujęciach wód leczniczych są określane jak dla kopaliny towarzyszącej, której eksploatacja wynika z ilości eksploatowanej kopaliny podstawowej tzn. wody leczniczej. W związku z tym niezbędna jest optymalizacja wydobycia CO₂ w ścisłym powiązaniu z eksploatacją wód leczniczych oraz z zagospodarowaniem wydobytego dwutlenku węgla. Sposób zagospodarowania wynika zazwyczaj z wykładnika gazowego odzwierciedlającego proporcje między ilością gazu i wody. Dlatego opis eksploatacji i zagospodarowania CO₂ podzielono na dwa typy wód o zróżnicowanym wykładniku gazowym. Zilustrowano to przykładami zagospodarowania CO₂ dla odwiertów o małym i dużym wykładniku gazowym w rozdz. 7.

6.5. WYPOSAŻENIE UJEĆ DO PROWADZENIA BADAŃ I EKSPLOATACJI DWUTLENKU WĘGLA

6.5.1. Uwagi ogólne

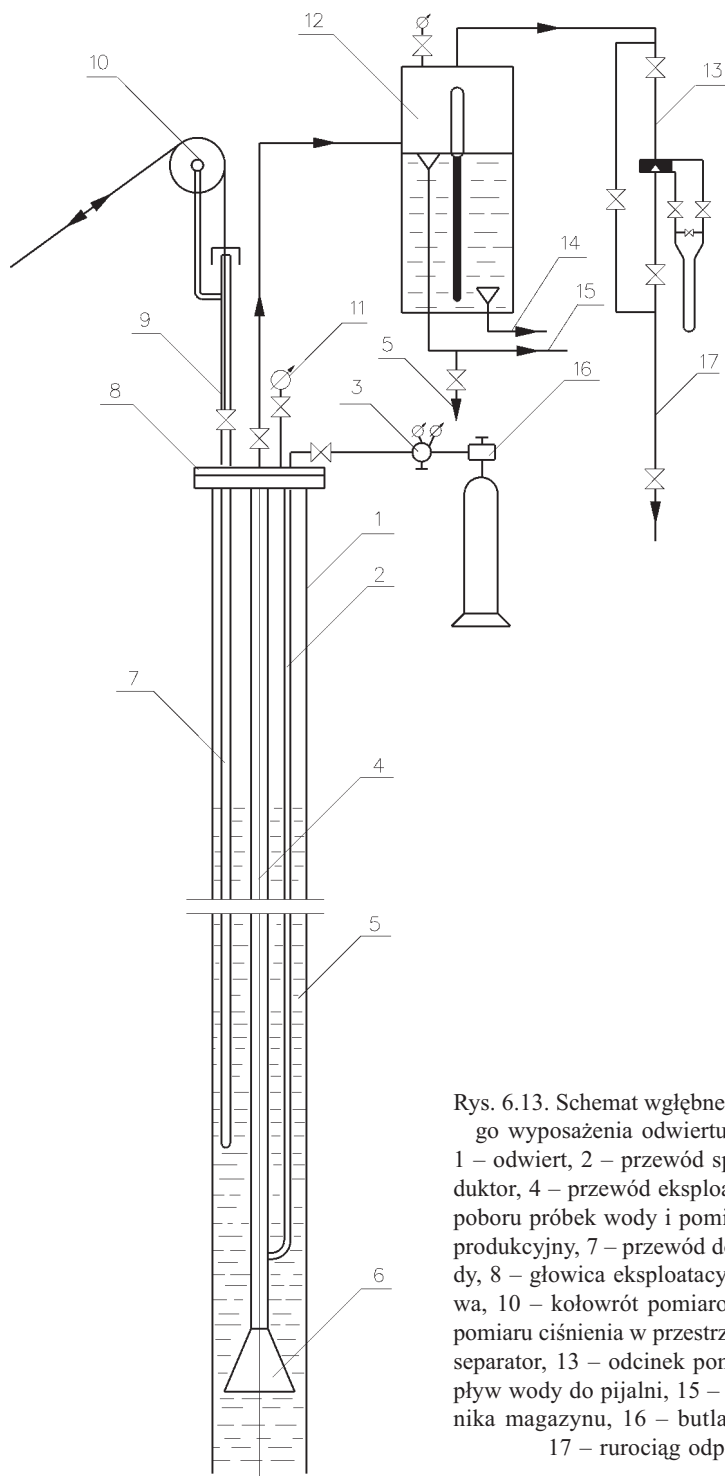
Przystępując do opracowania projektu urządzeń eksploatacyjnych wody mineralnej i dwutlenku węgla należy ocenić na podstawie wstępnych pomiarów hydrodynamicznych czy istnieje możliwość uzyskania wydobycia samoczynnego z danego odwiertu. Ponieważ ilościowe stosunki wody i CO₂ w odwiertach z wodami mineralnymi wahają się ogólnie w szerokich granicach od kilku do kilkuset m_n³/m³, również głębokości odwiertów i ciśnień są znacznie zróżnicowane, co sprawia, iż każdy odwiert należy traktować indywidualnie. O możliwości eksploatacji samoczynnej decyduje głównie wielkość wykładnika gazowego. Wstępne określenie tego parametru wymaga wyposażenia odwiertu w odpowiednie urządzenie wgłębne i napowierzchniowe.

6.5.2. Wyposażenia wgłębne i napowierzchniowe odwiertu niskociśnieniowego

Biorąc pod uwagę niewielkie wykładniki gazowe (od kilku do kilkudziesięciu m_n³/m³) oraz niskie ciśnienia z jakimi spotykamy się w większości odwiertów z nagazowanymi wodami mineralnymi, wyposażenie odwiertu do celów pomiarowych i eksploatacyjnych przedstawia rys. 6.13. Wyposażenie to umożliwia wykonanie kompleksowych pomiarów hydrodynamicznych w odwiercie samoczynnym niskociśnieniowym, w tym:

- pomiar ciśnienia w przestrzeni pierścieniowej odwiertu,
- pomiar ciśnienia w separatorze,
- pomiar ciśnienia dynamicznego w odcinku pomiarowym gazu,
- pomiar poziomu dynamicznego wody w odwiercie,
- pomiar wydatku wody,
- pomiar wydatku gazu.

W głowicy odwiertu (8) umieszczone są przewody (2) dla doprowadzenia gazu przy uruchamianiu eksploatacji, rura eksploatacyjna (4) zakończona lejem produkcyjnym (6), przewód do pomiaru zwierciadła wody w odwiercie (7). Przy ciśnieniu wyższym od ciśnienia atmosferycznego pomiaru dokonuje się przy użyciu śluzy pomiarowej (9). Z uwa-



Rys. 6.13. Schemat węglnego i napowierzchniowego wyposażenia odwiertu niskociśnieniowego.

1 – odwiert, 2 – przewód sprężonego gazu, 3 – reduktor, 4 – przewód eksploatacyjny, 5 – króciec do poboru próbek wody i pomiaru ilości wody, 6 – lej produkcyjny, 7 – przewód do pomiaru poziomu wody, 8 – głowica eksploatacyjna, 9 – śluza pomiarowa, 10 – kołowrót pomiarowy, 11 – manometr do pomiaru ciśnienia w przestrzeni pierścieniowej, 12 – separator, 13 – odcinek pomiarowy gazu, 14 – odpływ wody do pijalni, 15 – odpływ wody do zbiornika magazynu, 16 – butla ze sprężonym gazem, 17 – rurociąg odpływowy gazu.

gi na niewielkie ciśnienia i głębokości odwiertów wymienione wyżej przewody wykonuje się z rur polietylenowych.

Do uruchomienia eksploatacji służy butla (16) ze sprężonym gazem. Mieszanina wody i CO_2 dopływa do separatora (12), z którego w zależności od jej przeznaczenia, rurociągiem (14) dopływa do pijalni wód mineralnych oraz przewodem (15) odpływa do zbiornika magazynowego wody. Do pomiaru ilości wody i poboru próbki do analizy chemicznej służy króciec (5). Pomiar ilości dwutlenku węgla wykonywany jest na odcinku pomiarowym gazu (13) za pomocą gazomierza zwężkowego lub turbinowego.

W przypadku trudności w doborze odpowiedniej średnicy rur wydobywczych, dla uzyskania wymaganej wydajności w eksploatacji ciągłej, na przewodzie wydobywczym (4) przed separatorem należy stosować zwężkę ograniczającą o odpowiedniej średnicy.

6.5.3. Wyposażenie napowierzchniowe i wgłębne odwiertów o wysokich ciśnieniach

Do odwiertów o wysokich ciśnieniach CO_2 należą głównie specjalne odwierty gazowe (w Polsce nie istnieją) lub odwierty o bardzo wysokich wykładnikach gazowych ($WG > 100 \text{ m}_n^3/\text{m}^3$). Rys. 6.14 przedstawia uproszczony schemat wyposażenia odwiertu samoczynnego dla wysokich ciśnień. Urządzenie eksploatacyjne składa się z kolumny rur wydobywczych (2) o długości L i średnicy D_w zawieszonych w głowicy odwiertu. Istotnym elementem konstrukcyjnym urządzenia wydobywczego jest głowica odwiertu (3). Ze względu na wysokie ciśnienie głowicowe stosowane przy eksploatacji samoczynnej wszystkie jej części muszą posiadać odpowiednią wytrzymałość. Głowica ta składa się z następujących części:

- więźby rurowej,
- głowicy rurowej,
- głowicy eksploatacyjnej.

Więźba rurowa zamyka przestrzeń pierścieniową między kolumną rur okładzinowych, którymi odwiert jest zarurowany.

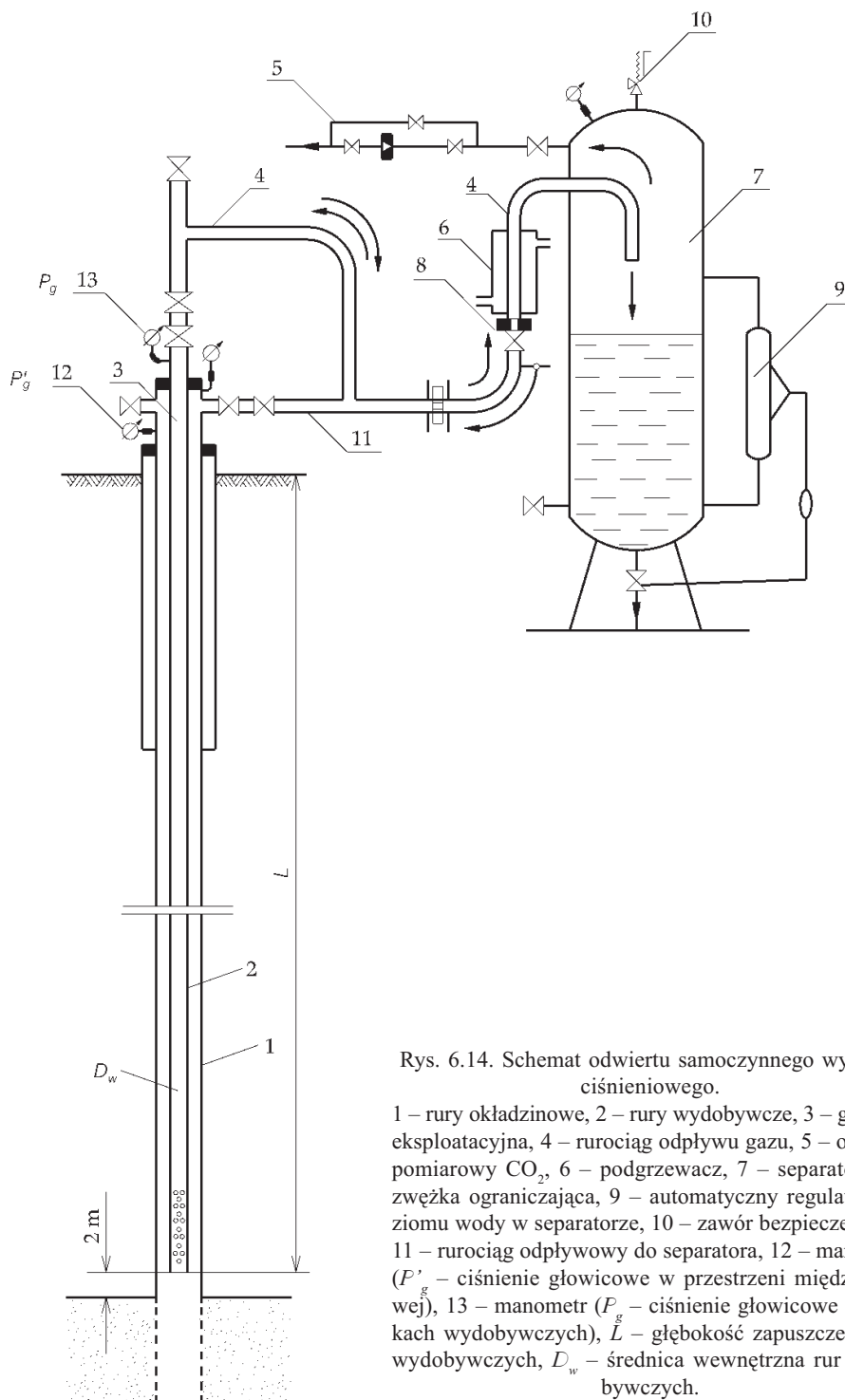
Głowica rurowa zamyka przestrzeń pierścieniową między wewnętrzną kolumną rur okładzinowych (nazywaną też kolumną eksploatacyjną) a rurami wydobywczymi.

Głowica eksploatacyjna ma na celu zamknięcie kolumny rur wydobywczych oraz umożliwienie kontrolowanego odpływu wody i gazu do separatora. Bez względu na różnice konstrukcyjne głowicy i zakres ciśnienia roboczego, stosowana jest zasada montowania podwójnych zasuw na przewodach odpływowych. Pierwsza z zasuw (licząc w kierunku przepływu) jest awaryjna, druga robocza. Zasawa awaryjna winna być zawsze całkowicie otwarta, a zamykana jedynie na okres wymiany zasawy roboczej. Każda głowica eksploatacyjna winna być poddana próbie ciśnieniowej i posiadać atest.

Regulację wydobywania z odwiertu samoczynnego wysokociśnieniowego przeprowadza się za pomocą odpowiednio dobranej zwężki ograniczającej, którą montuje się na przewodzie odpływowym cieczy i gazu z głowicy odwiertu do separatora.

Urządzenie przedstawione schematycznie na rys. 6.14 umożliwia eksploatację rurami wydobywczymi (2) oraz z przestrzeni pierścieniowej odpływem (11).

Dla zabezpieczenia przed zamarzaniem względnie tworzeniem się stałych hydratów CO_2 w przypadku odwiertów o bardzo dużym wykładniku gazowym ($WG > 400 \text{ m}_n^3/\text{m}^3$



jak np. odwierty Zuber w Krynicy Zdroju) na przewodzie dopływowym wody i CO₂ do separatora za zwężką ograniczającą (8) umieszczony jest podgrzewacz (6).

Separator (7) wyposażony jest w urządzenie do automatycznego odprowadzania wody (9). Do pomiaru ilości wolnego CO₂ służy odcinek pomiarowy (5).

Pomiar ciśnień wykonywany jest za pomocą manometrów (12) w przestrzeni pierścieniowej i (13) na rurach wydobywczych.

Na rys. 7.14 przedstawiono schemat zagospodarowania odwiertu o dużym ciśnieniu, dużym wykładniku gazowym i dużej głębokości (odwiert Zuber III w Krynicy Zdroju). Do odwiertu (1) zapuszczone są rury wydobywcze (4) stalowe o średnicy $D_w = 50$ mm zakończone lejem produkcyjnym. Dla wprowadzenia do odwiertu przyrządów pomiarowych ciśnień i temperatury służy śluza pomiarowa (11). Z uwagi na duży spadek temperatury w przewodzie wydobywczym na rurociągu odpływowym do separatora (7) zainstalowany jest podgrzewacz gazu (5); wydobywanie wody i gazu regulowane jest za pomocą zwężki ograniczającej (6). Oddzielony od wody CO₂ przez odcinek pomiarowy (8) dopływa do zbiornika magazynowego CO₂ (10). Do pomiaru objętości gazu służy zwężka pomiarowa. Woda z separatora (7) odprowadzana jest do zbiornika magazynowego wody (9). Separator wyposażony jest w specjalne urządzenie utrzymujące poziom wody i ciśnienia w separatorze, zabezpieczające przed odpływem gazu do zbiornika magazynowego wody.

7. PRZYKŁADY POSTĘPOWANIA PRZY OKREŚLANIU ZASOBÓW EKSPLOATACYJNYCH DWUTLENKU WĘGLA

Celem praktycznego zastosowania podanych w rozdz. 6.3 rozważań teoretycznych w eksploatacji wód nagazowanych dwutlenkiem węgla podane zostaną przykładowe obliczenia przeprowadzone dla konkretnych obiektów, w tym dla odwiertu niskociśnieniowego o małym i przeciętnym wykładniku gazowym, odwiertu wysokociśnieniowego o dużym wykładniku gazowym oraz odwiertu czysto gazowego.

Jak zaznaczono w rozdz. 4, ujęcia wód mineralnych są bardzo zróżnicowane pod względem mineralizacji, wydajności wody i gazu, wykładnika gazowego, głębokości zalegania poziomów wodonośnych oraz ciśnień.

W związku z powyższym do przykładowych obliczeń parametrów eksploatacyjnych wytypowano:

- odwiert nr 18 w Krynicy Zdroju, stanowiący przykład ujęcia o średniej wydajności i przeciętnym wykładniku gazowym,
- odwiert Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju, jako przykład ujęcia o niskim wykładniku gazowym ale o dużej wydajności,
- odwiert Zuber III w Krynicy Zdroju, jako przykład ujęcia o wysokich ciśnieniach gazu i bardzo wysokim wykładniku gazowym,
- odwiert czysto gazowy w Bad Driburg w Niemczech, ze względu na brak takiego przykładu na terenie Polski. Opisywany odwiert był wizytowany i opracowywany przez W. Dulińskiego.

7.1. ODWIERT O ŚREDNIEJ WYDAJNOŚCI I PRZECIĘTNYM WYKŁADNIKU GAZOWYM – NR 18 W KRYNICY ZDROJU

7.1.1. Ogólna charakterystyka odwiertu

Odwiert nr 18 w Krynicy Zdroju wykonany został w 1970 r. Głębokość otworu wynosi 251,5 m. Poziom dopływu wody i CO₂ znajduje się w interwale głębokości 207,0 – 251,5 m. Próbną eksploatację odwiertu przeprowadzono przy użyciu pompy głębi-

wej odśrodkowej. Przy trzech nieustabilizowanych depresjach (zagazowywanie się pompy) uzyskano kolejno wydobyć wody w ilości 12, 21 i 30 dm³/min. Ze względu na brak odpowiedniego wyposażenia napowierzchniowego odwiertu nie wykonano pomiaru ilości gazowego CO₂ wydobywanego z wodą. Półościowo stwierdzono znaczne ilości gazu wydobywającego się wraz z wodą. Podjęto zatem próby wykorzystania tego gazu jako czynnika energetycznego i uruchomienia eksploatacji samoczynnej. Odwiert wyposażono w urządzenie wgłębne i napowierzchniowe przedstawione schematycznie na rys. 7.1. Wykonano następujące pomiary:

- wydatku wydobywanego wraz z wodą CO₂ w stanie gazowym,
- zawartości CO₂ rozpuszczonego w wodzie,
- wydatku wydobywanej wody,
- poziomu dynamicznego wody w odwiercie,
- temperatury wody i gazu,
- ciśnienia w przestrzeni pierścieniowej i separatorze.

Pomiary wykonano przy użyciu rur polietylenowych o średnicach wewnętrznych 20, 25 i 32 mm. Równomierną pracą odwiertu uzyskano przy zastosowaniu rur wydobywczych o średnicy 25 mm uzyskując w sposób ciągły wydatek wody $Q_w = 1,07 \text{ m}^3/\text{h}$, wydatek gazowego CO₂ $Q_{ng} = 6,58 \text{ m}_n^3/\text{h}$ (a'') oraz ilość rozpuszczonego CO₂ w wodzie $2\,635 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (a'). Poziom dynamiczny wody ustalił się w głębokości 45 m poniżej głowicy odwiertu. Dalszą eksploatację prowadzono przy użyciu tych rur.

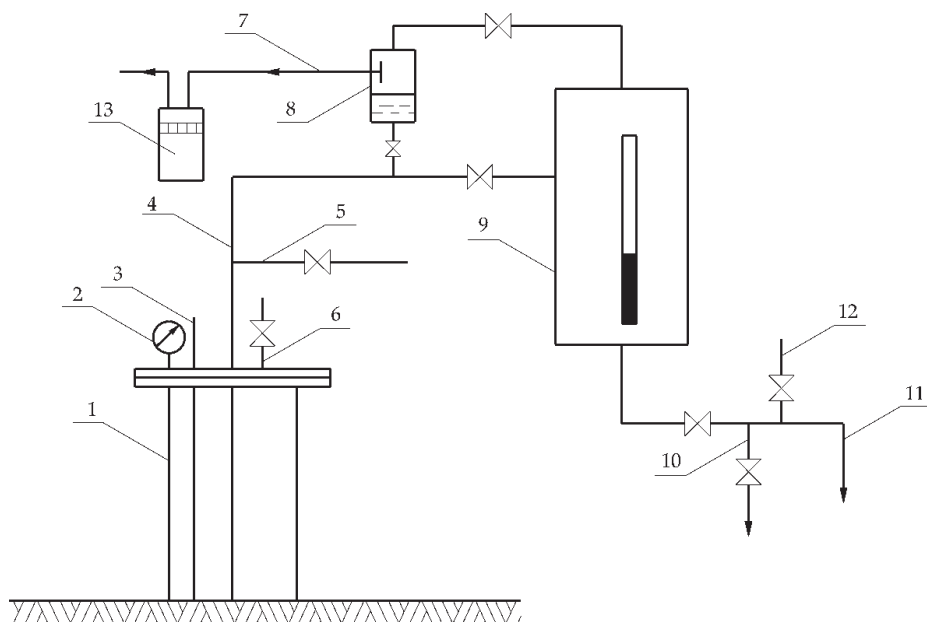
Oprócz pomiarów stacjonarnych wykonywanych na odwiercie w czasie jego ciągłej eksploatacji, w okresie od 01.03.1998 r. do 31.03.1999 r. przeprowadzono pomiary kontrolne w poszerzonym zakresie, których uśrednione, miesięczne wyniki zestawiono w tab. 7.1 i na ich podstawie przeprowadzone zostaną przykładowe obliczenia poszczególnych parametrów eksploatacyjnych.

Tabela 7.1. Pomiary złożowe w odwiercie nr 18 w Krynicy Zdroju

| Data | Q_w | T | c_p (CO ₂) | Q_{ng} | WG | Poziom dynamiczny wody |
|---------|-------------------|-----|-----------------------------|--------------------------------|---|------------------------------|
| | m ³ /h | °C | mg/dm ³ | m _n ³ /h | m _n ³ /m ³ | m |
| 09.1998 | 0,72 | 8,0 | 2532 | 6,74 | 9,36 | - |
| 10.1998 | 0,73 | 7,9 | 2502 | 7,13 | 9,76 | - |
| 11.1998 | 0,71 | 8,0 | 2550 | 6,26 | 8,82 | - |
| 12.1998 | 0,72 | 8,2 | 2490 | 6,36 | 8,83 | - |
| 01.1999 | 0,90 | 8,0 | 2437 | 6,58 | 7,31 | 35,68 |
| 02.1999 | 0,76 | 7,8 | 2556 | 6,78 | 8,92 | 35,55 |
| 03.1999 | 0,72 | 7,8 | 2501 | 6,25 | 8,68 | 35,77 |
| średnia | 0,75 | 8,0 | 2510 | 6,58 | 8,77 | 35,7 |

7.1.2. Obliczenie ciśnienia nasycenia

Z uwagi na niskie ciśnienie, do pomiaru objętości gazowego CO₂ wydzielanego z wody w separatorze (9) zastosowano gazomierz (13) zainstalowany na przewodzie



Rys. 7.1. Schemat napowierzchniowych urządzeń eksploatacyjnych odwiertu nr 18 w Kryńca Źródło.

1 – odwiert, 2 – króciec do pomiaru ciśnienia, 3 – rura piezometryczna, 4 – przewód wydobywczy, 5 – króciec do pomiaru wody na wolny wypływ, 6 – króciec do rozruchu, 7 – odprowadzenie gazu, 8 – odwadniacz, 9 – separator, 10 – odpływ do zbiornika, 11 – odpływ wody do rurociągu przesyłowego, 12 – przewód odpowietrzający, 13 – gazomierz.

odprowadzającym gaz (7) z naczynia odwadniającego (8). Zawartość CO_2 rozpuszczonego w wodzie oznaczono za pomocą aparatu Karat.

Obliczenia objętości gazowego CO_2 zredukowanej do warunków normalnych V_n przeprowadzono za pomocą równania (6.32). Dla średniej wartości wykładnika gazowego $WG = 8,77 \text{ m}_n^3/\text{m}^3$ i gęstości gazu $\rho_g = 1,9 \text{ g}/\text{dm}^3$ oraz zawartości rozpuszczonego w wodzie CO_2 $a' = 2\,510 \text{ mg}/\text{dm}^3$ obliczono sumaryczną ilość CO_2 przypadającą na jednostkę objętości wydobywanej wody, zgodnie z zależnością (6.25):

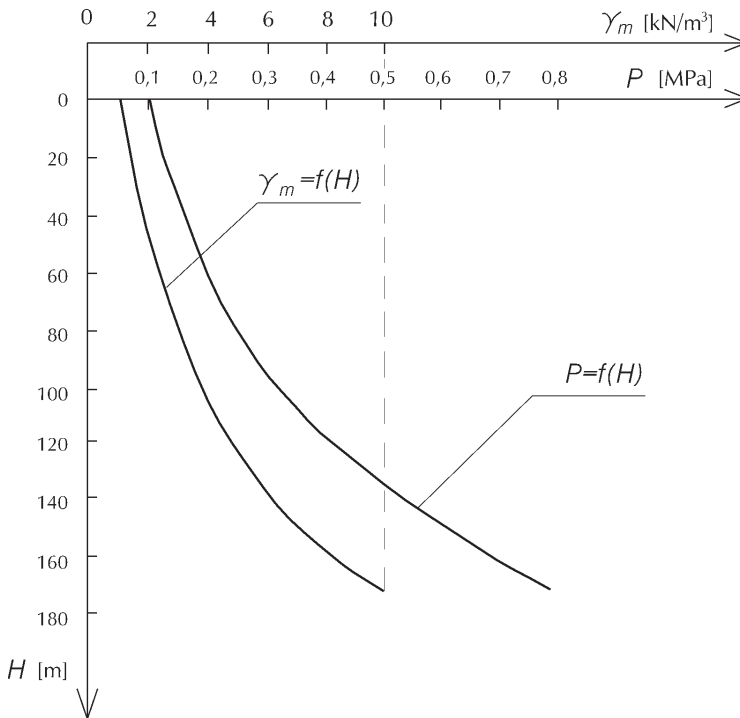
$$a = 2,51 + 1,9 \cdot 8,77 = 19,2 \text{ g}/\text{dm}^3$$

Korzystając z wykresu zależności rozpuszczalności w CO_2 wodzie w zależności od ciśnienia i temperatury (rys. 3.3) ustalono ciśnienie nasycenia, które w rozpatrywanym przypadku wynosi $P_{ns} = 0,82 \text{ MPa}$, tj. $0,72 \text{ MPa}$ nadciśnienia względem ciśnienia atmosferycznego. Przyjmując średni ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym, obliczony na podstawie równania (6.28) $\gamma_{msr} = 0,005056 \text{ MN}/\text{m}^3$ ($5056 \text{ N}/\text{m}^3$), ciśnienie nasycenia znajduje się na głębokości $H_n = 142,8 \text{ m}$ od głowicy odwiertu, tj. $107,2 \text{ m}$ poniżej dynamicznego poziomu wody w odwiercie, przy eksploatacji wody $Q_w = 0,75 \text{ m}^3/\text{h}$ oraz wydobywaniu CO_2 $Q_{ng} = 6,58 \text{ m}_n^3/\text{h}$.

7.1.3. Obliczenie ciężaru właściwego mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym

Dla obliczenia rozkładu ciśnienia w przewodzie wydobywczym oraz obliczenia średniego ciężaru właściwego wykorzystano równania (6.27 i 6.28). Po podstawieniu do równania (6.28) danych liczbowych; $P_{ns} = 0,82$ MPa, $P_1 = P_{ns} = 0,82$ MPa, $P_2 = P_b = 0,098$ MPa, $\alpha = 1,278$ m³/m³ (tab. 3.6), $\gamma_w = 0,01$ MN/m³ i $\gamma_g = 0,0001976$ MN/m³ (tab. 3.2) otrzymano średnią wartość ciężaru właściwego mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym $\gamma_{msr} = 0,005056$ MN/m³.

Wykorzystując równanie (6.15) obliczono ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej w założonych przekrojach rur wydobywczych i przedstawiono jego rozkład wzdłuż osi rur wydobywczych graficznie na wykresie (rys. 7.2). Ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej w przestrzeni pierścieniowej odwiertu jest większy i wynosi $\gamma_{msr} = 0,006735$ MN/m³.



Rys. 7.2. Rozkład ciśnienia i ciężaru właściwego mieszaniny wodno-gazowej w rurach wydobywczych dla odwiertu nr 18 w Krynicy Zdroju.

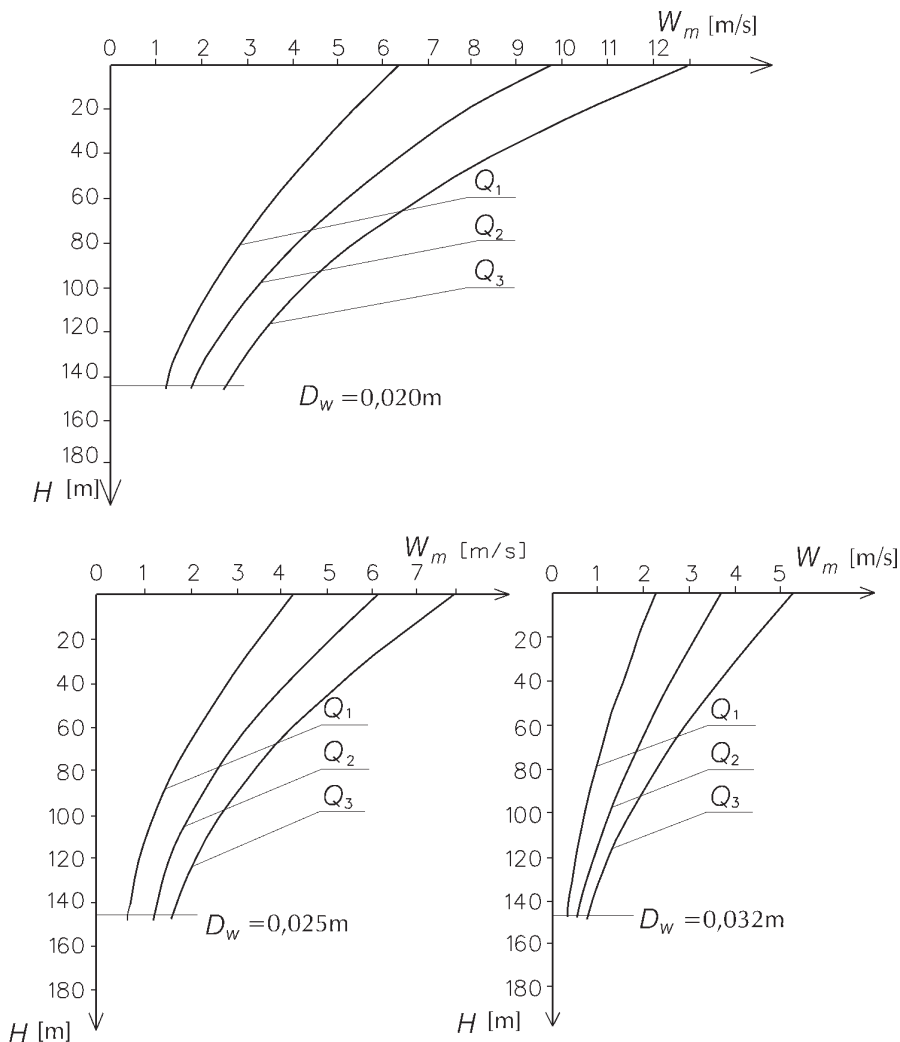
7.1.4. Obliczenie ciśnienia dynamicznego

Poziom dynamiczny mieszaniny wodno-gazowej w przestrzeni pierścieniowej w odwiertu nr 18, przy ciśnieniu na głowicy odwiertu równym ciśnieniu atmosferycznemu, ustalił się na głębokości 35,7 m poniżej głowicy odwiertu. Obliczenia ciśnienia wykonano za pomocą równania (6.26). Po podstawieniu danych liczbowych: $P_{gr} = 0,098$ MPa,

$S_g = 1,53$, $H_1 = 35,7$ m, $z_{sr} = 0,98$, $T_{sr} = 281,1$ K (8°C), $\gamma_{msr} = 0,005056$ MN/m³, $\gamma_w = 0,01$ MN/m³, $H_2 = 144$ m, $H_3 = 78,5$ m, uzyskano ciśnienie denne ruchowe $P_{dr} = 1,9$ MPa.

7.1.5. Obliczenie prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym

Dla obliczenia prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym wykorzystano równanie (6.30) oraz uproszczone równanie (6.31), na podstawie którego uzyskano dane do graficznego przedstawienia zmian prędkości w pionowym przewodzie wydobywczym (rys. 7.3). Po podstawieniu do równania (6.30) danych;



Rys. 7.3. Rozkład prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej w rurach wydobywczym odwiertu nr 18 w Krynicy Zdroju przy wydajnościach: $Q_1 = 0,0002$, $Q_2 = 0,0003$ i $Q_3 = 0,0004$ m³/s.

$Q_w = 0,0002 \text{ m}^3/\text{s}$, $Q_{ng} = 0,00183 \text{ m}_n^3/\text{s}$, $\alpha = 1,278 \text{ m}_n^3/\text{m}^3$, $P_{pr} = 0,8 \text{ MPa}$, $D_w = 0,025 \text{ m}$, prędkość mieszaniny wodno-gazowej w dolnej części przewodu obliczona równaniem (6.30) wynosi $W_{md1} = 0,41 \text{ m/s}$ (rurki wydobywcze zawieszono powyżej poziomu, na którym występuje ciśnienie nasycenia), zaś obliczona równaniem uproszczonym (6.31) $W_{md2} = 0,44 \text{ m/s}$; odpowiednio w części górnej przewodu wydobywczego ($P_{pr} = 1,0 \text{ bar}$) prędkości wynoszą według równania (6.30) $W_{mg1} = 4,14 \text{ m/s}$, zaś według obliczenia uproszczonego (6.31) $W_{mg2} = 4,45 \text{ m/s}$. Przyjmując średnią arytmetyczną prędkości średnie wynoszą kolejno: $W_{msr1} = 2,27 \text{ m/s}$ i $W_{msr2} = 2,44 \text{ m/s}$.

7.1.6. Obliczenie prędkości minimalnej do wyniesienia wody z odwiertu

Dla obliczenia prędkości minimalnej mieszaniny wodno-gazowej z odwiertu wykorzystano równanie (6.33).

Po podstawieniu danych liczbowych: $\delta = 0,074 \text{ N/m}$, $\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$, $\rho_g = 1,976 \text{ kg/m}_n^3$ otrzymano prędkość minimalną $W_{min} = 0,248 \text{ m/s}$.

Z porównania danych prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym wynika, że uzyskane prędkości przepływu pozwalają na wyniesienie wody z odwiertu samoczynnie, za pomocą energii rozprężającego się CO_2 .

7.1.7. Określenie wysokości podnoszenia się mieszaniny wodno-gazowej w rurach wydobywczych

Kierując się danymi z innych odwiertów w Uzdrowisku Krynica–Żegiestów dla oceny prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej przyjęto do obliczeń przewody wydobywcze o średnicach 20, 25 i 32 mm. Obliczone średnie prędkości przepływu, przy wydajności wody 0,72, 1,08 i 1,44 m^3/h i średnim wykładniku gazowym 8,81 m_n^3/m^3 , podano w tab.7.2.

Tabela 7.2. Zestawienie obliczonych prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej W_{msr} [m/s] dla odwiertu nr18 w Krynicy Zdroju.

| Średnica rur wydobywczych D_w [m] | Wydatek wody Q_w [$(\text{m}^3/\text{h})/(\text{dm}^3/\text{min})$] | | |
|-------------------------------------|---|-----------|-----------|
| | 0,72 / 12 | 1,08 / 18 | 1,44 / 32 |
| 0,020 | 3,87 | 6,13 | 8,14 |
| 0,025 | 2,62 | 3,83 | 5,11 |
| 0,032 | 1,46 | 2,37 | 3,17 |

Ponieważ prędkości te mieszczą się w obszarze przejściowym, od obszaru rur hydraulicznie gładkich do rur z zupełną chropowatością, dla obliczenia liczby oporu przepływu λ posłużono się następującym równaniem:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2 \lg \left(\frac{2,51}{\text{Re} \sqrt{\lambda}} + \frac{k}{3,71 \cdot D_w} \right) \quad (7.1)$$

Wzór ten jest kombinacją wzoru Prandtla-Karmana dla rur hydraulicznie gładkich oraz wzoru Prandtla dla rur z zupełną chropowatością. Po przekształceniu uwikłanej po-

staci wzoru (7.1), równanie pozwalające na obliczenie λ przy uwzględnieniu liczby Reynoldsa oraz chropowatości względnej w przewodzie wydobywczym ma postać:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2 \lg \left(\frac{4,518}{\text{Re}} \lg \frac{\text{Re}}{7} + \frac{k}{3,71 \cdot D_w} \right) \quad (7.2)$$

gdzie:

λ – liczba oporu przepływu liniowego [-],

k – chropowatość bezwzględna [mm],

D_w – wewnętrzna średnica przewodu wydobywczego [mm],

Re – liczba Reynoldsa [-].

Z uwagi na ciśnienie w otworze nie przekraczające w przewodzie 1 MPa, do prób i ciągłej eksploatacji zastosowano rury polietylenowe, dla których chropowatość bezwzględna $k = 0,015$ mm. Obliczona liczba oporu hydraulicznego za pomocą równania (7.2) wynosi $\lambda = 0,0258$.

Uwzględniając powyższe, w tab. 7.3 zestawiono wyniki obliczeń wykonanych według równania (6.21) dla trzech średnic rur wydobywczych oraz trzech zadanych wydajności wody. Z danych tych wynika, że do ciągłej eksploatacji odwiertu nr 18 przy wydobywaniu wody $Q_w = 0,72$ m³/h i dwutlenku węgla $Q_{ng} = 6,58$ m³/h winien być zastosowany przewód wydobywczy o średnicy wewnętrznej nie mniejszej niż $D_w = 25$ mm. Przy ustalonym poziomie dynamicznym, w czasie odpowiednio długiej eksploatacji odwiertu, przewód wydobywczy zakończony lejem produkcyjnym powinien być zapuszczony poniżej ciśnienia nasycenia, tj. do głębokości 170 m od głowicy odwiertu.

Tab. 7.3. Zestawienie obliczonych wysokości podnoszenia mieszaniny wodno-gazowej H [m] dla odwiertu nr 18 w Krynicy Zdroju.

| Średnica rur wydobywczych D_w , [m] | Wydatek wody Q_w , [(m ³ /h)/(dm ³ /min)] | | |
|---------------------------------------|---|-----------|-----------|
| | 0,72 / 12 | 1,08 / 18 | 1,44 / 32 |
| 0,020 | -2,11 | -99,27 | -222,29 |
| 0,025 | 51,74 | 30,17 | -17,34 |
| 0,032 | 75,19 | 71,86 | 59,62 |

Dysponując komputerowym programem „Perform” przeprowadzono niezależnie obliczenia kontrolne dla tego samego odwiertu. Uzyskano optymalne warunki samoczynnej produkcji dla rurek eksploatacyjnych również o średnicy 25 mm.

7.2. ODWIERT O DUŻEJ WYDAJNOŚCI WODY I MAŁYM WYKŁADNIKU GAZOWYM – PIENIAWA CHOPINA W DUSZNIKACH ZDROJU

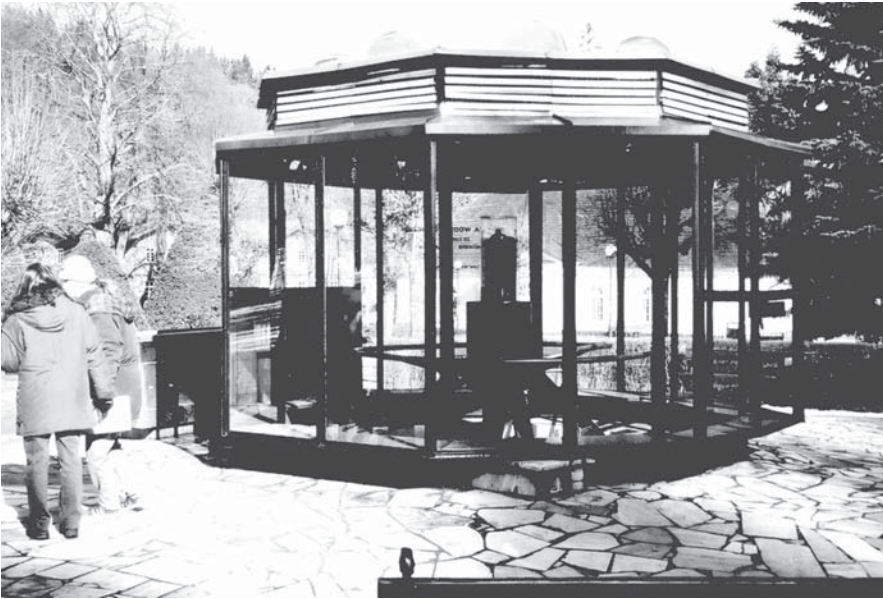
Eksploatacja i zagospodarowanie CO₂ z odwiertów o niskim ciśnieniu, małym wykładniku gazowym i dużej ilości wydobywanej wraz z gazem wody przedstawiona zostanie na przykładzie odwiertu Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju.



Rys. 7.4. Wyływ szczawy z odwiertu Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju podczas prac rekonstrukcyjnych (sierpień 1969 r.; fot. Wiktor Marcinkiewicz).

Odwiert wykonany został w 1910 r. do głębokości 78 m i zabudowany rurą dębową o średnicy wewnętrznej 270 mm. Eksploatacja odwiertu odbywała się samoczynnie pełnym przekrojem rury z wydajnością 300 dm³/min wody i 900 dm³/min dwutlenku węgla. Z uwagi na duży przekrój rur praca odwiertu była nieregularna, występowały duże zmiany ciśnienia oraz wydajności wody i gazu.

Po rekonstrukcji odwiertu (rys. 7.4), w latach 1971-72 przeprowadzono badania złożowe z zastosowaniem do eksploatacji rur wydobywczych z lejem produkcyjnym. Badania przeprowadzono przy użyciu rur o średnicach 80, 90 i 100 mm. Ustalony wypływ wody i gazu uzyskano przy zastosowaniu rur wydobywczych o średnicy 80 mm. Uzyskano zwiększenie

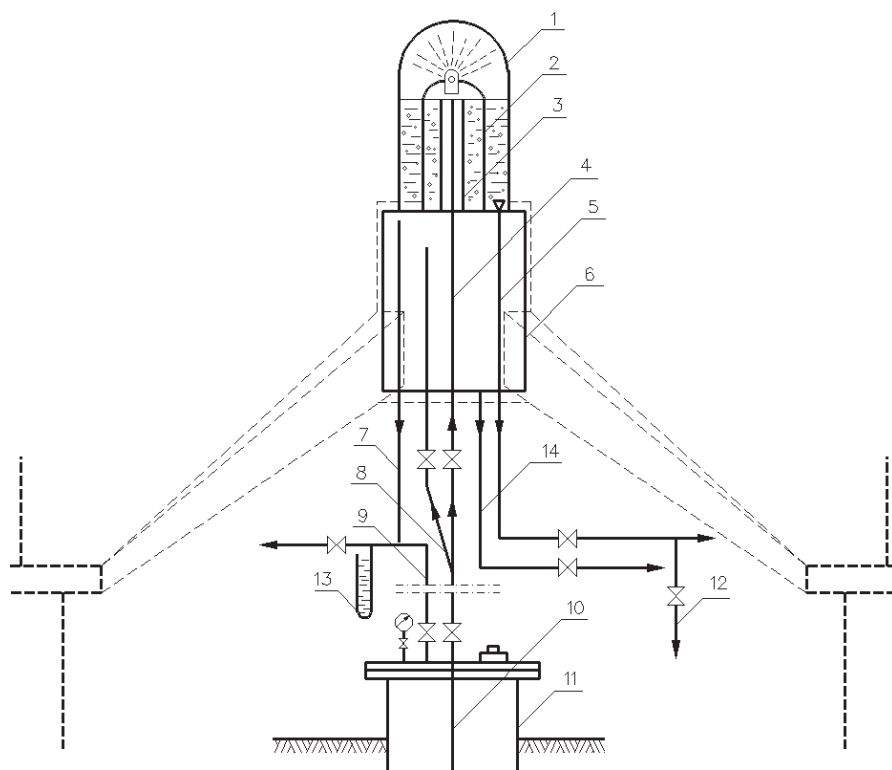


Rys. 7.5. Oszklona zabudowa ujęcia Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju (fot. Wojciech Ciężkowski).

wydajności wody z 300 do 410 dm³/min i gazu do 1250 dm³/min. Zastosowanie rur wydobywczych pozwoliło również na znaczne zwiększenie wysokości podnoszenia mieszaniny wodno-gazowej, co wyeliminowało całkowicie kłopoty związane z dopływem wody do pijalni.

Wstępne określenie wydajności wody oraz gazowego i rozpuszczonego w wodzie CO₂ pozwoliło na obliczenie wykładnika gazowego i utrzymanie ciśnienia nasycenia, które w omawianym odwiercie wynosi $P_{ns} = 0,47$ MPa. W dalszej kolejności według równania (6.21) wykonane zostały obliczenia komputerowe wysokości podnoszenia dla różnych wydajności wody od 0,002 do 0,007 m³/s i średnic przewodu wydobywczego 50, 80, 90 i 100 mm.

Z wyników zestawionych w tab. 7.4 można wnioskować wstępnie o wyborze średnicy rur wydobywczych dla odwrotu, którego wydajność wody wynosi ponad 400 dm³/min i gazu 1 250 dm³/min. W tym przypadku nie może być zastosowany przewód wydobyw-



Rys. 7.6. Schemat napowierzchniowego wyposażenia odwrotu Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju.

1 – klosz szklany, 2 – rurki odprowadzające wodę, 3 – cylinder szklany, 4 – rura dopływowa wody zgasowanej, 5 – rurociąg odpływowy wody do pijalni, 6 – separator, 7 – rurociąg odpływowy CO₂, 8 – rurociąg dopływowy wody nagazowanej, 9 – połączenie przestrzeni pierścieniowej odwrotu z rurociągiem odpływowym gazu, 10 – rura wydobywcza, 11 – odwrot, 12 – doprowadzenie wody do pijalni letniej, 13 – manometr, 14 – odprowadzenie wody na drugi stopień separacji.

czy o średnicy $D_w = 50$ mm. Drugi człon równania (6.23) charakteryzuje opory przepływu wywołane oporem hydraulicznym H_p , posiadającym dużą wartość przekraczającą energię rozprężającego się gazu. Uznano optymalne warunki wydobywania przy średnicy rurek wydobywczych 80 mm.

Z uwagi na to, że odwiert Pieniawa Chopina znajduje się w centrum Parku Zdrojowego (rys. 7.5), napowierzchniowe wyposażenie odwiertu wykonano tak, aby oprócz uzyskania równomiernego wypływu wody i gazu, oddzielenia gazowego CO_2 od wody i zapewnienia ciągłej dostawy wody do pijalni uzyskać odpowiedni efekt wizualny. Na rys. 7.6



Rys. 7.7. Separator przy odwiercie B-4 w Dusznikach Zdroju, skonstruowany i wykonany dla ustalonych warunków eksploatacji (fot. Wojciech Ciężkowski).

przedstawiono schemat aktualnego, napowierzchniowego wyposażenia omawianego odwiertu. Ze względu na dużą wydajność wody i CO_2 zastosowano podwójny separator szklany (1), z którego woda dopływa do pijalni, a gazowy CO_2 do separatora metalowego (6). Oddzielony od wody wolny dwutlenek węgla rurociągiem (7) odprowadzany jest do wytwarzającego ciekły gaz Zakładu Produkcji CO_2 .

Podkreślić należy, że mimo małych wykładników gazowych, z uwagi na duże wydajności wody, wydatek dwutlenku węgla jest znaczny; z odwiertu Pieniawa Chopina uzyskuje się około 3 500 kg CO_2 /d. Z innych odwiertów Dusznik Zdroju uzyskuje się: Jan Kazimierz – ponad 500 kg/d, odwiert B-4 – 500 kg/d oraz odwiert Nr 39 ok. 600 kg/d.

Z wymienionych wyżej odwiertów wyposażonych w separatory przyodwiertowe (rys. 7.7) dwutlenek węgla doprowadzany jest rurociągami do Zakładu Produkcji CO_2 . Na uwagę zasługuje jeszcze to, że CO_2 wydobywany wraz z wodą w Dusznikach Zdroju jest gazem na tyle czystym, że nie wymaga stosowania żadnych procesów technologicznych dla jego uzdatnienia.

Tabela 7.4. Wysokości podnoszenia H_m [m] obliczone dla różnych wydajności Q_w i średnicy rur wydobywczych D_w w odwiercie Pieniawa Chopina w Dusznikach Zdroju.

| Średnica rur D_w [mm] | Wydatek wody Q_w [(m ³ /s)/(dm ³ /min)] | | | | | |
|----------------------------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0,007/420 | 0,006/360 | 0,005/300 | 0,004/240 | 0,003/180 | 0,002/120 |
| 50 | -63,66 | -31,14 | -3,63 | 18,88 | 36,39 | 48,90 |
| 80 | 46,84 | 49,95 | 52,58 | 54,73 | 56,41 | 57,60 |
| 90 | 52,13 | 53,75 | 55,05 | 56,02 | 56,56 | 56,45 |
| 100 | 53,82 | 55,12 | 56,34 | 57,65 | 59,16 | 61,47 |

7.3. ODWIERT O DUŻYM CIŚNIENIU I DUŻYCH WYKŁADNIKACH GAZOWYCH – ZUBER III W KRYNICY ZDROJU

7.3.1. Ogólna charakterystyka odwiertu

Uzdrowisko Krynica–Żegiestów S.A. na swym obszarze górniczym posiada, oprócz odwiertów wód kapielowych i płytkich ujęć wód mineralnych, cztery odwierty głębokie o dużych ciśnieniach i dużych wykładnikach gazowych. Problem eksploatacji i zagospodarowania CO₂ przedstawiony zostanie na przykładzie jednego z nich – odwiertu Zuber III.

Odwiert ten włączono do eksploatacji w 1954 r. Do odwiertu zapuszczono rurki wydobywcze o średnicy $D_w = 50$ mm do głębokości 749 m. Eksploatacja odwiertu odbywała się systemem cyklicznym – od 6 do 10 godzin w ciągu doby. W latach siedemdziesiątych XX w. wystąpiły zakłócenia w eksploatacji odwiertu wyrażające się początkowo zmniejszonym wydobywaniem wody i gazu, a następnie brakiem wypływu wody. Stwierdzono wewnątrz rur wydobywczych warstwę osadu o grubości 5 mm, co zmniejszyło ich przekrój o 36%. Zwiększone opory przepływu spowodowane zmniejszeniem przekroju rur oraz dużą chropowatością powierzchni nie pozwoliły na obniżenie ciśnienia dennego do wartości umożliwiającej dopływ wody ze złoża do odwiertu. Podczas prac technicznych polegających na wymianie rur wydobywczych, na podstawie pomiarów stacjonarnych oraz obserwacji pracy odwiertu zwiększono głębokość zapuszczenia rur wydobywczych do 779 m od głowicy odwiertu. Odwiert w dalszym ciągu eksploatowany był w sposób cykliczny. Parametry eksploatacyjne odwiertu zmieniały się także w ciągu tygodnia.

W 1997 r. przeprowadzono pomiary przy zastosowaniu zwężek ograniczających o średnicach 5, 6 i 7 mm. Wydobycie wody wynosiło średnio $Q_{wsr} = 0,26$ m³/h. Wydatek gazu wydobywanego z odwiertu do momentu wypływu wody wynosił $Q_{ngsr} = 134$ m_n³/h, zaś wydatek CO₂ wydobywanego wraz z wodą wynosił $Q_{ngsr} = 109$ m_n³/h. Zatem ilość CO₂ przypadająca na jednostkę objętości wydobywanej wody daje wykładnik gazowy $WG_1 = 515$ m_n³/m³, zaś właściwy wykładnik gazowy z okresu równoczesnej eksploatacji wody i CO₂ wynosił $WG_2 = 419$ m_n³/m³.

Ciśnienie głowicowe ruchowe w przestrzeni pierścieniowej zmieniało się w czasie eksploatacji od 2,1 do 1,75 MPa przy końcu cyklu produkcyjnego, natomiast ciśnienie głowicowe ruchowe w rurkach wydobywczych zmieniało się od 2,1 MPa na początku do 0,65 MPa w czasie trwania eksploatacji.

W 1999 r. po udanych próbach uzyskania wydobywania w sposób ciągły z odwiertów Zuber I i Zuber II (Ciężkowski i in., 1999a), podjęto próby uzyskania wydobywania ciągłego również z odwiertu Zuber III.

Prace nad uruchomieniem eksploatacji w sposób ciągły w odwiercie Zuber III rozpoczęto w roku 1999 przy dużej rozpiętości średnic zwężek ograniczających, od 4 do 6,5 mm, przy czym w tym okresie zmieniano średnicę co 0,5 mm. Odwiert pracował równomiernie w sposób ciągły, jednak wydatek wydobywanej wody był mały (0,03 m³/h) przy wykładniku gazowym $WG = 403$ m_n³/m³. Z uwagi na to, że wykładnik gazowy jest porównywalny z wykładnikami gazowymi z lat poprzednich oraz że ciśnienia utrzymywały się na pierwotnym poziomie, założono, że przyczyną znacznego zmniejszenia wydobywania wody i gazu mogą być duże opory przepływu w przewodzie wydobywczym.

W celu dokładnego przeanalizowania parametrów eksploatacyjnych odwiertu w okresie od 31.01. do 06.06.2001 r. przeprowadzono pomiary, których wyniki z okresu końcowego (31.05 do 06.06.2001 r.) zestawiono w tab. 7.5. Ponieważ uznano, że po sześciu miesiącach eksploatacji ciągłej w odwiercie Zuber III parametry eksploatacyjne zostały ustalone, na ich podstawie przeprowadzono obliczenia kontrolne. Do obliczeń przyjęto wartości średnie: P_{gr} w przestrzeni pierścieniowej 2,35 MPa, ciśnienie w rurkach wydobywczych $P_{gr2} = 0,34$ MPa, nadciśnienie w separatorze $\Delta P_s = 6\ 140$ Pa, temperaturę gazu $T_g = 11,14^\circ\text{C}$, temperaturę otoczenia średnio $11,14^\circ\text{C}$, wydatek wydobywanego CO_2 $Q_{gsr} = 19,68$ m³/h oraz wydatek wydobywanej wody $Q_w = 0,0447$ m³/h. Ilość gazu zredukowana do warunków normalnych obliczana jest według wzoru (6.32). Po podstawieniu danych: $T_n = 273,16$ K, $P_n = 0,10325$ MPa, $P_x = 0,10746$ MPa, $Q_x = 19,68$ m³/h, $z = 0,98$ i $T_x = 284,3$ K, otrzymano $Q_{ng} = 20,46$ m³/h. W związku z powyższym średni wykładnik gazowy $WG_{sr} = 457,7$ m³/m³. Analizując dane z poszczególnych dni stwierdzono pewne różnice w wartościach wykładnika gazowego. Różnice te mogą wynikać z niedokładnych odczytów poziomu wody w zbiorniku, stąd jako miarodajny przyjęto stan wody w zbiorniku na początku i na końcu cyklu produkcyjnego, tj. w okresie od 31.05 do 06.06.2001 r.

Tabela 7.5. Pomiary parametrów eksploatacyjnych odwiertu Zuber III w Krynicy Zdroju w okresie od 31.05 do 06.06.2001r.

| Data pomiaru | Godzina pomiaru | Ciśnienie głowic. ruchowe w przestrz. pierścien. | Ciśnienie głowic. ruchowe w rurach wydobywczych | Ciśnienie separatorowe P_s | Temperatura gazu T_g | Temperatura otoczenia | Stan gazomierz | Stan wody w zbiorniku | Ciśnienie atmosferyczne P_b |
|--------------|-----------------|--|---|------------------------------|------------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-------------------------------|
| | | P_{gr} MPa | P_{gr2} MPa | | | | | | |
| 31.05.01 | 09:30 | 2,28 | 0,39 | 730 | 13,2 | 13,0 | 814,6 | 7,5 | 984 |
| | 14:00 | 2,28 | 0,52 | 1 980 | 13,7 | 17,3 | 932,9 | 11,0 | 986 |
| | 20:30 | 2,20 | 0,46 | 840 | 10,2 | 12,1 | 1182,4 | 21,5 | |
| 01.06.01 | 07:45 | 2,25 | 0,50 | 420 | 12,3 | 8,0 | 1342,2 | 23,0 | 978 |
| | 14:00 | 2,25 | 0,22 | 170 | 15,3 | 12,0 | 1458,5 | 26,0 | 982 |
| | 20:30 | 2,24 | 0,49 | 1 100 | 13,0 | 8,9 | 1727,1 | 29,0 | 981 |
| 02.06.01 | 08:00 | 2,21 | 0,32 | 950 | 7,6 | 8,4 | 1823,4 | 35,5 | 980 |
| | 20:15 | 2,27 | 0,38 | 560 | 11,2 | 12,3 | 1985,4 | 39,9 | 978 |
| 03.06.01 | 08:00 | 2,25 | 0,29 | 900 | 9,9 | 11,4 | 2273,2 | 49,0 | 976 |
| | 20:25 | 2,28 | 0,25 | 530 | 10,3 | 13,1 | 2352,8 | 55,5 | 976 |
| 04.06.01 | 08:15 | 3,00 | 0,22 | 390 | 8,6 | 7,3 | 2698,4 | 58,0 | 980 |
| | 14:30 | 2,29 | 0,53 | 1 100 | 7,8 | 8,8 | 2810,7 | 61,5 | 980 |
| 05.06.01 | 08:25 | 2,27 | 0,22 | 0 | 6,8 | 6,2 | 3191,7 | 75,5 | 986 |
| | 15:00 | 3,00 | 0,20 | 150 | 13,2 | 15,0 | 3260,4 | 76,0 | 986 |
| 06.06.01 | 08:00 | 2,22 | 0,20 | 0 | 8,9 | 10,2 | 3688,4 | 94,0 | 986 |
| | 14:30 | 2,25 | 0,20 | 0 | 13,4 | 14,5 | 3747,2 | 94,0 | 986 |

Obliczenie ciśnienia ruchowego na wysokości leja produkcyjnego wykonano za pomocą pierwszego członu równania (6.26) przy założeniu, że w przestrzeni pierścieniowej znajdują się gaz jest nieruchomy. Do obliczeń przyjęto średnie wartości z pomiarów uzyskanych z badań (tab. 7.5): $P_{gr} = 2,34$ MPa, $T_x = 284,3$ K, głębokość zapuszczenia rurek wydobywczych w odwiercie $H = 779$ m oraz współczynnik ściśliwości $z = 0,916$, obliczony dla średniego ciśnienia w odwiercie z równania Redlicha–Kwonga.

Uwzględniając powyższe dane obliczone ciśnienie denne ruchowe na wlocie rur wydobywczych wynosi $P_{dr1} = 2,746$ MPa.

7.3.2. Obliczenie prędkości przepływu wodno-gazowej mieszaniny w przewodzie wydobywczym odwiertu Zuber III

Do obliczenia prędkości przepływu W_m zastosowano równanie (6.30). Po podstawieniu danych liczbowych: $P_{gr} = 0,438$ MPa, $P_{dr1} = 2,746$ MPa, $P_b = 980$ hPa, $T_g = 284,3$ K, $Q_w = 0,0447$ m³/h, $Q_{ng} = 20,46$ m_n³/h, temperatury na głębokości leja produkcyjnego $T_d = 301,4$ K, $D_w = 0,05$ m, $\alpha = 1,424$ m_n³/m³ otrzymano prędkość na początku rur wydobywczych $W_{md} = 0,104$ m/s oraz prędkość przed zwężką ograniczającą $W_{mg} = 0,67$ m/s; zatem prędkość średnia $W_{msr} = 0,39$ m/s.

Obliczenie kontrolne wzorem uproszczonym (6.31) dało następujące wyniki: $W_{md} = 0,12$ m/s i $W_{mg} = 0,7$ m/s. Ponieważ wyniki są zbliżone do porównania przyjętą prędkość średnią obliczoną równaniem (6.30).

Minimalna prędkość potrzebna do wynoszenia wody z odwiertu obliczona za pomocą równania (6.33) wynosi $W_{min} = 0,248$ m/s. Porównując średnie prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym z prędkością minimalną można wnosić, że prędkość tej mieszaniny jest wystarczająca do wynoszenia wody z odwiertu. Prędkość mieszaniny wodno-gazowej w dolnej części przewodu jest jednak dwukrotnie mniejsza od prędkości minimalnej. Ponieważ do obliczeń przyjęto średnice przewodu rur nowych należy sądzić, że przekrój rur wydobywczych jest pomniejszy o pozostały osad na ściance przewodu, stąd prędkości przepływu mogą być większe od obliczonych. Dotyczy to także zwiększonych oporów przepływu na skutek dużej chropowatości ścianki przewodu wydobywczego.

7.3.3. Obliczenie wybranych parametrów eksploatacyjnych odwiertu Zuber III w zależności od głębokości zapuszczenia rur wydobywczych

Do oceny parametrów eksploatacyjnych wykorzystano komputerowy program Well Performance 3.0, na którym obliczenia wykonał dr inż. Stanisław Nagy z AGH w Krakowie. Zastosowano model przepływu dwufazowego według korelacji MONA zmodyfikowanej w 1986 roku. Przyjęte dane dla odwiertu Zuber III zostały wprowadzone do programu Well Performance 3.0 w celu wygenerowania rozkładu ciśnień w otworze dla układu dwufazowego. Wprowadzono dane techniczne otworu (średnice rur wydobywczych i okładzinowych), dane złożowe (ciśnienie złożowe, promień zasięgu odwiertu), dane termodynamiczne (temperatura złożowa, temperatura na wypływie) oraz dane eksploatacyjne (wykładnik gazowy, zawartość CO₂ rozpuszczonego w wodzie i zasolenie wody). Z uwagi na brak możliwości pomiaru średniego ciśnienia złożowego do obliczeń przyjęto wariantowo ciśnienia: 32, 34, 36 i 38 bar. Wielkość przyjętych ciśnień wynika z wcześniejszych pomiarów i obliczeń wykonanych dla tego odwiertu. Obliczenia wykonano dla zwęzek ograniczających o średnicach 4, 5 i 6 mm. Parametrami obliczanymi był rozkład ciśnień oraz wydajności przy różnych głębokościach zapuszczenia do otworu rur wydobywczych. Średnica rur wydobywczych przyjęta została zgodnie z normą dla rur nowych przy założeniu chropowatości bezwzględnej 0,0165 mm. Z uwagi na brak możliwości obliczenia ciśnienia nasycenia w odwiercie ze względu na duży

wykładnik gazowy, do przeprowadzenia analizy dla doboru średnicy rur wydobywczych w zależności od wydajności odwiertu nie mogło być wykorzystane równanie (6.23).

Założono następujące dane eksploatacyjne:

| | |
|---|--------------------------------------|
| – wykładnik gazowy | 438,7 m ³ /m ³ |
| – zawartość dwutlenku węgla | 99,73 % |
| – zasolenie wody | 28,3 g/dm ³ |
| – temperatura złożowa | 30°C |
| – ciśnienie złożowe | (32, 34, 36 i 38 bar) |
| – promień odwiertu | 90 mm |
| – promień zasięgu odwiertu | 500 m |
| – współczynnik turbulencji | 0,000891 1/dm ³ /d |
| – skin efekt w otworze | 0 |
| – średnica zewnętrzna rur okładzinowych1 | 77,8 mm |
| – średnica wewnętrzna rur okładzinowych1 | 61,7 mm |
| – chropowatość | 0,0165 mm |
| – średnica zewnętrzna rur wydobywczych | 63,33 mm |
| – średnica wewnętrzna rur wydobywczych | 50,67 mm |
| – chropowatość | 0,0165 mm |
| – typ obliczeń dwufazowych: korelacja zmodyfikowana w 1986 r. Parametry obliczeń korelacji: „1” – 1,2; „2” – 1,43 | |
| – zmierzona głębokość do stropu perforacji | 860 m |
| – ciśnienie w separatorze na powierzchni | 1,1 bar |
| – zwężka ograniczająca – średnica | 4, 5 i 6 mm |
| – założona temperatura na powierzchni | 8,0°C |

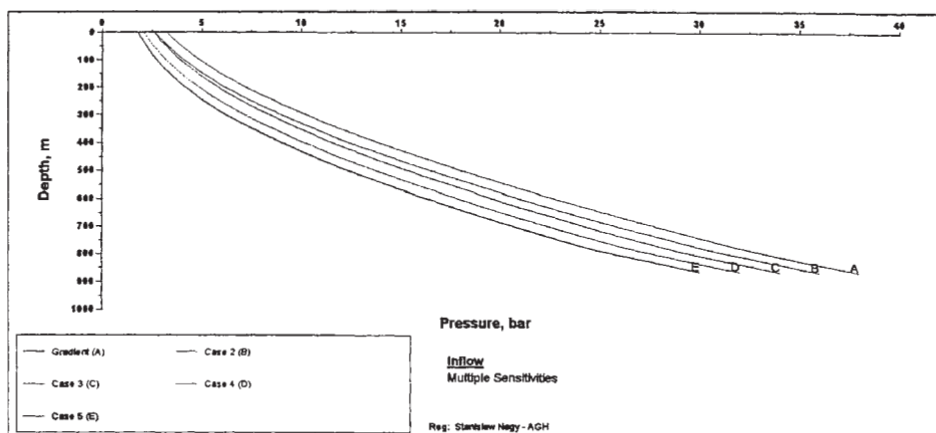
Przez skin efekt rozumie się zjawisko zmiany przepuszczalności strefy wokół odwiertu spowodowanych przyczynami mechanicznymi oraz oporami turbulencyjnymi związanymi z przepływem płynu. W powyższym przypadku wartość 0 oznacza, że strefa przyotworowa nie ma zmienionych parametrów filtracji względem otaczającego górotworu.

Ponieważ ciągły wypływ wody i gazu uzyskano przy zastosowaniu zwężki ograniczającej o średnicy 5,0 mm, symulację komputerową rozpoczęto od tej właśnie średnicy. Parametrem obliczanym było ciśnienie pracy odwiertu oraz wydajność wody. Na rys. 7.8-7.11 przedstawiono graficznie wyniki obliczeń, w tym:

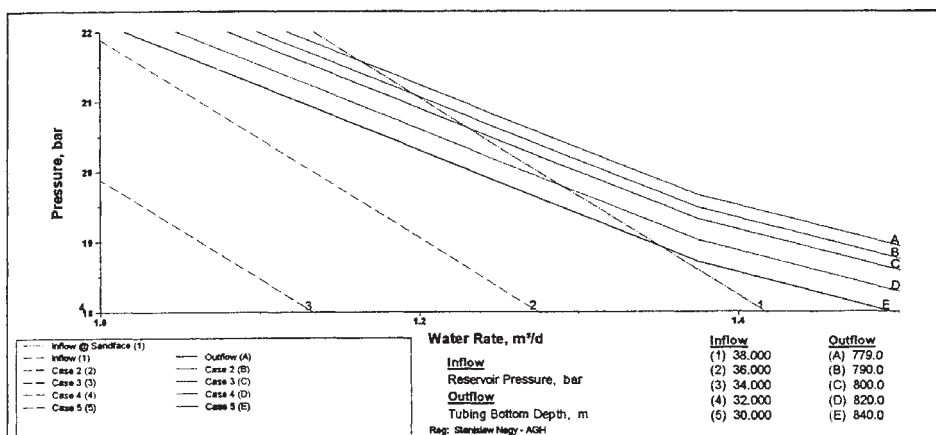
- wyznaczenie rozkładu ciśnień w przewodzie wydobywczym (rys. 7.8),
- wyznaczenie stabilnych ciśnień dennych ruchowych w funkcji położenia rur wydobywczych i ciśnienia złożowego (rys. 7.9),
- porównanie wpływu ciśnienia złożowego i położenia leja produkcyjnego na wydajność wody (rys. 7.10),
- porównanie wpływu ciśnienia złożowego, położenia leja produkcyjnego i wydajności wody na stabilny punkt pracy na dnie odwiertu (rys. 7.11).

Przedstawione rysunki przykładowo ilustrują możliwości programu Well Performance w doborze optymalnych warunków eksploatacji wód i dwutlenku węgla.

Z rys. 7.10 widać, że wydajność wody wzrasta ze wzrostem głębokości zapuszczenia rurek wydobywczych i np. przy ciśnieniu złożowym 38 bar (najwyższa krzywa) wydajność rośnie z 1,08 m³/dobę przy głębokości 779 m do 1,3 m³/dobę przy głębokości zapuszczenia rur wydobywczych 840 m.



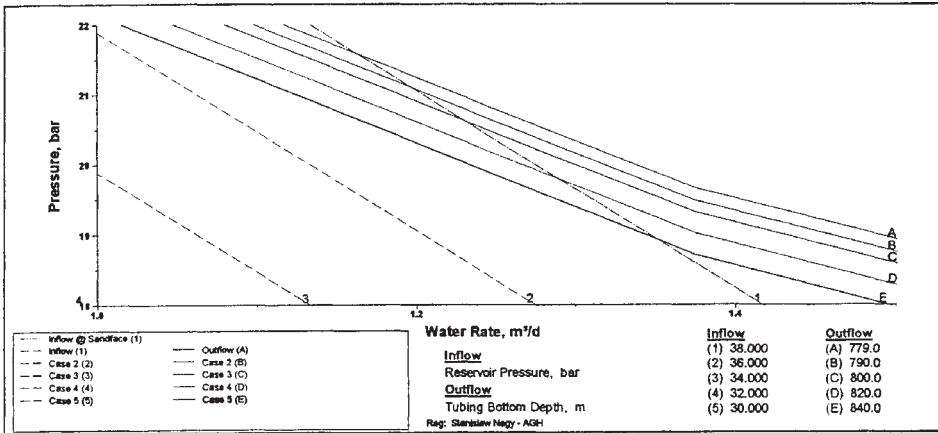
Rys. 7.8. Wyznaczanie rozkładu ciśnień w rurach wydobywczych zapuszczonych do 779 m przy zróżnicowanym ciśnieniu złożowym (linie A do E odpowiadają ciśnieniu 38, 36, 34, 32 i 30 bar).



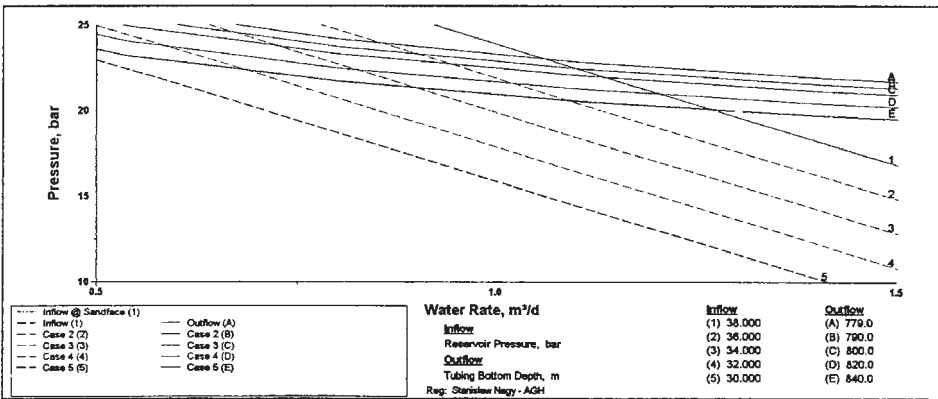
Rys. 7.9. Wyznaczanie stabilnych ciśnień dennych ruchowych w funkcji położenia rur wydobywczych (linie A do E odpowiadają głębokościom zapuszczenia leja wydobywczego od 779 do 840 m) i ciśnieniu złożowemu (1 – 38; 2 - 36; 3 - 34 bar).

Ze względu na specyfikę warunków eksploatacji omawianego odwiertu, przy zwężce ograniczającej o średnicy 5 mm, dla uzyskania wydobywania w sposób ciągły wody i CO_2 oraz zwiększenia ilości wydobywanej wody, przewód wydobywczy należałoby zapuścić do głębokości 840 m pod poziom terenu.

W związku z otrzymanymi wynikami obliczeń i pomiarów przy aktualnym stanie technicznym odwiertu celowym byłoby wykonanie pełnych testów hydrodynamicznych przy użyciu aparatury specjalistycznej, w tym pomiar przyrostu ciśnienia dennego statycznego, pomiar poziomu wody w odwiercie w stanie statycznym, pomiar ciśnienia dennego ruchowego, pomiar temperatury w odwiercie, a w szczególności w strefie dopływu CO_2 do odwiertu, rozkład ciśnienia i temperatury w warunkach dynamicznych w odwier-



Rys. 7.10. Porównanie wpływu ciśnienia złożowego i położenia kosza leja produkcyjnego na wydajność wody.



Rys. 7.11. Porównanie wpływu ciśnienia złożowego, położenia leja produkcyjnego i wydajności wody na stabilny punkt pracy na dnie otworu.

cie; pozwoliłoby to na ostateczne ustalenie optymalnych parametrów dla średnicy rur wydobywczych oraz głębokości ich zapuszczenia do odwiertu dla dopuszczalnych ilości wydobywanej wody i gazu;

Badanie testowe jest także wskazane ze względu na potrzebę wyjaśnienia znacznego spadku ciśnienia w przewodzie wydobywczym wskazującego na istnienie dużych oporów hydraulicznych, co może być związane z istnieniem osadu w tym przewodzie.

7.4. ODWIERT GAZOWY Z CO₂ – ODWIERT ERWITZEN 1 W BAD DRIBURG W NIEMCZECH

Ujęciami otworowymi eksploatuje się duże ilości CO₂ m.in. w USA w stanach Nowy Meksyk i Kalifornia, w Niemczech (Bad Driburg), Francji (Vichy) i innych krajach (Duliński, Ropa, 1994a). W Polsce nie mamy odwiertów czysto gazowych z CO₂.

Jakkolwiek zagadnienia związane z dynamiką przepływu płynów w złożach i odwiertach są podobne, to jednak problemy eksploatacji odwiertów z CO₂ wymagają pewnych modyfikacji ze względu na odbiegające niektóre parametry termodynamiczne CO₂ od takich gazów, jak metan czy azot. Duży spadek temperatury przypadający na jednostkę spadku ciśnienia (10°C/MPa) powoduje duże obniżenie temperatury gazu, co może prowadzić do wykroplenia się CO₂ w złożu lub w dolnej części odwiertu i zmian przepływu gazu w strefie przyodwiertowej. W przypadku obecności wody może dochodzić do tworzenia się stałych hydratów CO₂ w przewodzie wydobywczym. Dla zabezpieczenia prawidłowej eksploatacji każdy odwiert gazowy wyposażony jest w rurki syfonowe, które oprócz usuwania wody z odwiertu służą jako rury wydobywcze dla ciągłej eksploatacji gazu. Dobór średnicy tych rur ma istotne znaczenie dla ustalenia parametrów eksploatacyjnych takich jak wydajność gazu, ciśnienie, prędkość przepływu i spadek ciśnienia spowodowany oporami tarcia.

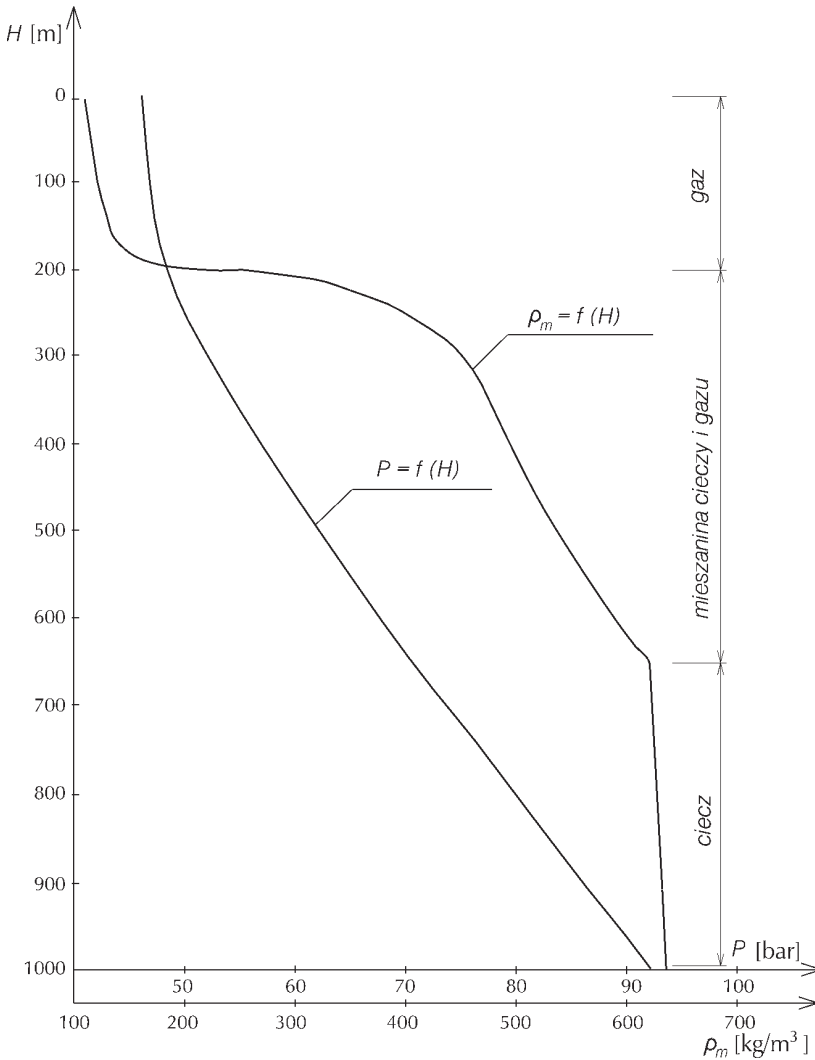
Zagadnienie eksploatacji odwiertu czysto gazowego z CO₂ przedstawiono na przykładzie wybranego odwiertu gazowego eksploatowanego w Niemczech (Duliński i Ropa, 1989). Odwiertem o głębokości 1022 m eksploatowany jest CO₂ w ilości 25 m³/min. Odwiert wyposażony jest w rurki eksploatacyjne stalowe o średnicy wewnętrznej $D_{w1} = 61,9$ mm, na których napięty jest paker w głębokości 895,2 m w rurach okładzinowych o średnicy $D_{w2} = 177,8$ mm. Zmierzone ciśnienie denne statyczne wynosi 92 bary, zaś ciśnienie głowicowe ruchowe zmienia się w granicach od 42 bar do 1 bara.

Temperatura na dnie odwiertu w stanie statycznym wynosi 36°C, natomiast na głowicy w czasie eksploatacji spada do 7°C. Wraz z CO₂ wydobywane są niewielkie ilości wody złożowej (ok. 30 dm³/h).

Odwiert ten miał kłopoty eksploatacyjne, które dla przykładu warto przytoczyć. Z uwagi na daleko idące zakłócenia w eksploatacji odwiertu wyrażające się w systematycznym obniżaniu wydajności gazu i spadku ciśnienia głowicowego ruchowego w ciągu 26 godzin do wielkości zerowych, zaistniała potrzeba wyjaśnienia przyczyny powstawania tego zjawiska. Po przerwie w eksploatacji trwającej 6 do 7 godzin następowało samoczynne odblokowanie wypływu CO₂, co umożliwiało dalszą eksploatację w układzie cyklicznym – 26 godzin pracy i od 6 do 7 godzin przerwy. Ponieważ wraz z dwutlenkiem węgla wydobywano z odwiertu niewielkie ilości wody w stanie ciekłym, obniżenie temperatury spowodowane odparowaniem ciekłego CO₂ oraz spadkiem ciśnienia w przewodzie wydobywczym w czasie eksploatacji stworzyło warunki do tworzenia się hydratów w odwiercie na określonej jego głębokości. Z przedstawionego na rys. 3.7 diagramu widać, że w warunkach ciśnienia i temperatury jakie panowały w odwiercie w czasie eksploatacji występuje zjawisko tworzenia się hydratów.

W wyniku przeprowadzonej symulacji komputerowej uzyskano informacje o średniej gęstości mediów w odwiercie (rys. 7.12):

– dla CO₂ w stanie ciekłym występującym od głębokości 650 m do dna odwiertu $\gamma_{g1} = 620,9$ kg/m³,



Rys. 7.12. Wykres zmian ciśnienia i gęstości CO₂ wzdłuż osi odwiertu Erwitzen 1 w Bad Driburg (Niemcy).

– dla mieszaniny CO₂ w stanie ciekłym i gazowym występującej w przedziale 650 do 200 m $\gamma_{g2} = 450,2 \text{ kg/m}^3$,

– dla strefy gazowej sięgającej od 200 m do głowicy odwiertu $\gamma_{g3} = 121,5 \text{ kg/m}^3$.

Niezależnie od rozważań teoretycznych istnienie hydratów blokujących wpływ CO₂ potwierdzone zostało przychwyceniem przewodu, na którym zapuszczono do odwiertu przyrząd pomiarowy (ciśnieniomierz i termometr). Zgodnie z obliczeniami zablokowanie przewodu wydobywczego przez wytwarzanie się hydratów miało miejsce na głębokości 200 m od głowicy odwiertu, co potwierdzone zostało także wymienionym wyżej przychwyceniem przyrządu pomiarowego. Uwolnienie przyrządu nastąpiło po 6-ciu

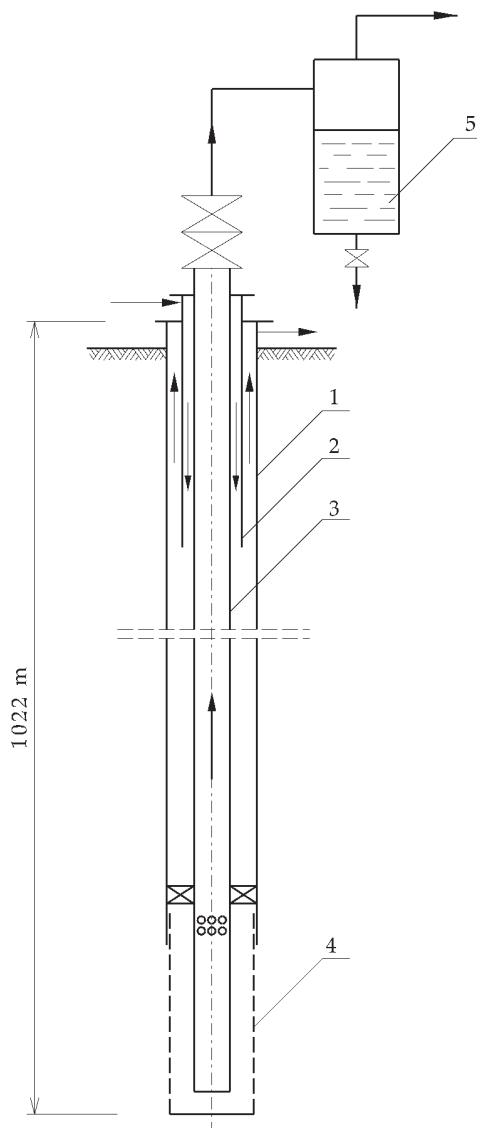
Rys. 7.13. Schemat odwiertu gazowego z dwutlenkiem węgla Erwitzen 1 w Bad Driburg. 1 – rury okładzinowe, 2 – rury gorącej wody obiegowej, 3 – rury wydobywcze, 4 – filtr, 5 – separator.

godzinach przerwy w eksploatacji odwiertu. Rozwiązanie problemu polegało na stworzeniu w odwiercie takich warunków ciśnienia i temperatury, które zapobiegłyby tworzeniu się hydratów (p. rys. 3.7).

Ponieważ obniżenie ciśnienia nie dało rozwiązania problemu z uwagi na ograniczony wypływ gazu, przy równoczesnym, dużym spadku temperatury wynoszącym w tym rejonie ok. $8,5^{\circ}\text{C}/\text{MPa}$, jedynym rozwiązaniem które zapobiegłoby tworzeniu się hydratów było podniesienie temperatury gazu w odwiercie.

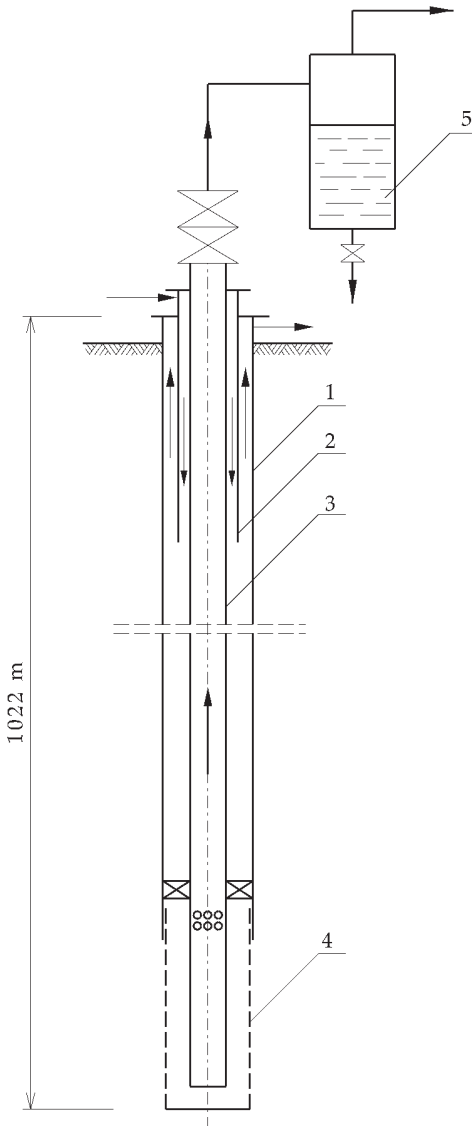
Ponieważ stwierdzono, że hydraty tworzą się na głębokości 200 m od głowicy odwiertu, podjęto decyzję podgrzewania gazu gorącą wodą, krążącą w obiegu zamkniętym w przestrzeni pierścieniowej pomiędzy rurkami wydobywczymi (rys. 7.13), a rurami specjalnie zapuszczonymi do głębokości 300 m. Powrót wody następuje przestrzenią pierścieniową ograniczoną zewnętrznymi rurami okładzinowymi. Od głębokości 300 m do pakera odwiert zatłoczony jest płynem antykorozyjnym.

Zabieg zdał w praktyce egzamin. Jest jednak dość kosztowny z uwagi na znaczną ilość energii jaką trzeba zużyć na podgrzewanie i przetłaczanie wody. Mając powyższe na uwadze każdy odwiert z CO_2 należy traktować indywidualnie w zakresie ustalania jego parametrów eksploatacyjnych.



7.5. ZAGOSPODAROWANIE DWUTLENKU WĘGLA

Jak już wielokrotnie wspomniano, dwutlenek węgla zagospodarowany jest w kraju w dwóch miejscowościach – w Dusznikach Zdroju i w Krynicy Zdroju. Szczegółowiej problematyka zagospodarowania CO_2 przedstawiona zostanie na przykładzie odwiertów w uzdrowisku Krynica Zdrój.



Rys. 7.14. Schemat wglębnego i napowierzchniowego wyposażenia odwiertów Zuber w Krynicy Zdroju.

1 – odwiert, 2 – manometr, 3 – termometr, 4 – przewód wydobywczy, 5 – podgrzewacz płaszczowy, 6 – zwężka dławiąca, 7 – separator, 8 – odcinek pomiarowy, 9 – zbiornik magazynowy wody, 10 – zbiornik magazynowy gazu, 11 – śluza pomiarowa.

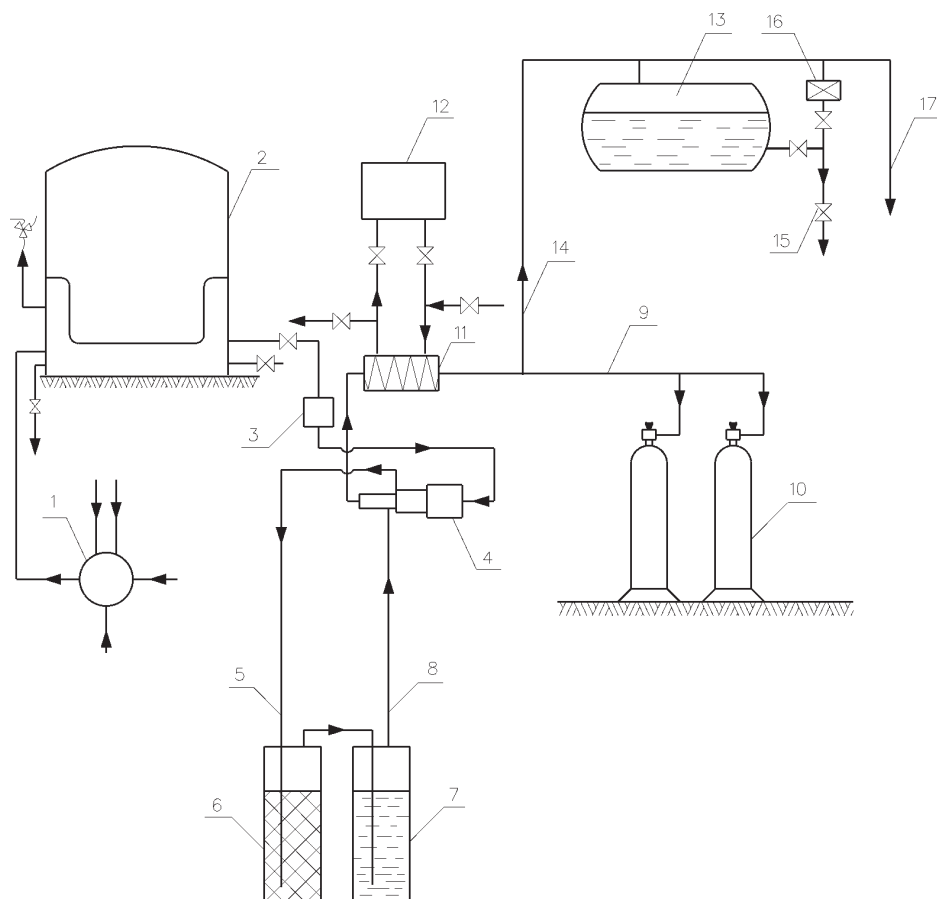
Dwutlenek węgla wydobywany jest tu wraz z wodami z odwiertów wód kapielowych i leczniczych. Z uwagi na rozproszone rozmieszczenie odwiertów w terenie, zróżnicowane wielkości ciśnień oraz ilości separowanego CO_2 z wody, gaz ten jest ujmowany i zagospodarowany głównie z czterech odwiertów Zuber, charakteryzujących się bardzo wysokimi wykładnikami gazowymi. Aktualnie roczne wydobycie tego gazu wynosi ok. 300 tys. m^3/rok . Badania jakościowe CO_2 wydobywanego z odwiertów Zuber wykazały, że zawiera on w niewielkich ilościach zanieczyszczenia w postaci CH_4 i H_2S (p. zał. 1).

Odwierty Zuber wyposażone są w eksploatacyjne urządzenia napowierzchniowe, przedstawione schematycznie na rys. 7.14. Z uwagi na duży spadek temperatury w rurkach wydobywczych (4) i na zwężce ograniczającej (6), na przewodzie dopływowym do separatora zainstalowano podgrzewacz (5) dla wyeliminowania zamarzania wody względnie tworzenia się hydratów. Dwutlenek węgla oddzielony od wody w separatorze (7), po-

przez odcinek pomiarowy gazu (8) dopływa do zbiornika magazynowego gazu (10), zaś woda, której odpływ regulowany jest zaworem magnetycznym z separatora (7), odpływa do zbiornika magazynowego wody (9).

Uproszczony schemat aktualnego sposobu zagospodarowania CO_2 z odwiertów Zuber w Krynicy przedstawiony jest na rys. 7.15.

Dwutlenek węgla wydobywany z czterech odwiertów dopływa rurociągami do węzła zbiorczego (1), a następnie do niskociśnieniowego zbiornika (2) skąd przez odwadniacz (3) zasysany jest sprężarką trójstopniową (4). Po drugim stopniu sprężania (1,5 MPa) gaz przepływa kolejno przez kolumnę (6) z chlorkiem wapnia i kolumnę (7) z nadmanganianem potasu. Gaz po osuszeniu i odsiarczeniu kierowany jest na trzeci sto-



Rys. 7.15. Aktualny sposób zagospodarowania CO_2 z odwiertów Zuber w Krynicy Zdroju. 1 – węzeł zbiorczy gazu, 2 – zbiornik magazynowy gazu, 3 – odwadniacz, 4 – sprężarka, 5 i 8 – rurociągi gazowe, 6 – osuszka z CaCl_2 , 7 – płuczka z KMnO_4 , 9 i 14 – rurociągi ciepłego CO_2 , 10 – stanowisko napełniania butli, 11 – skraplacz, 12 – chłodnica, 13 – zbiornik ciepłego CO_2 , 15 i 17 – rurociągi oczyszczonego CO_2 , 16 – regazator.

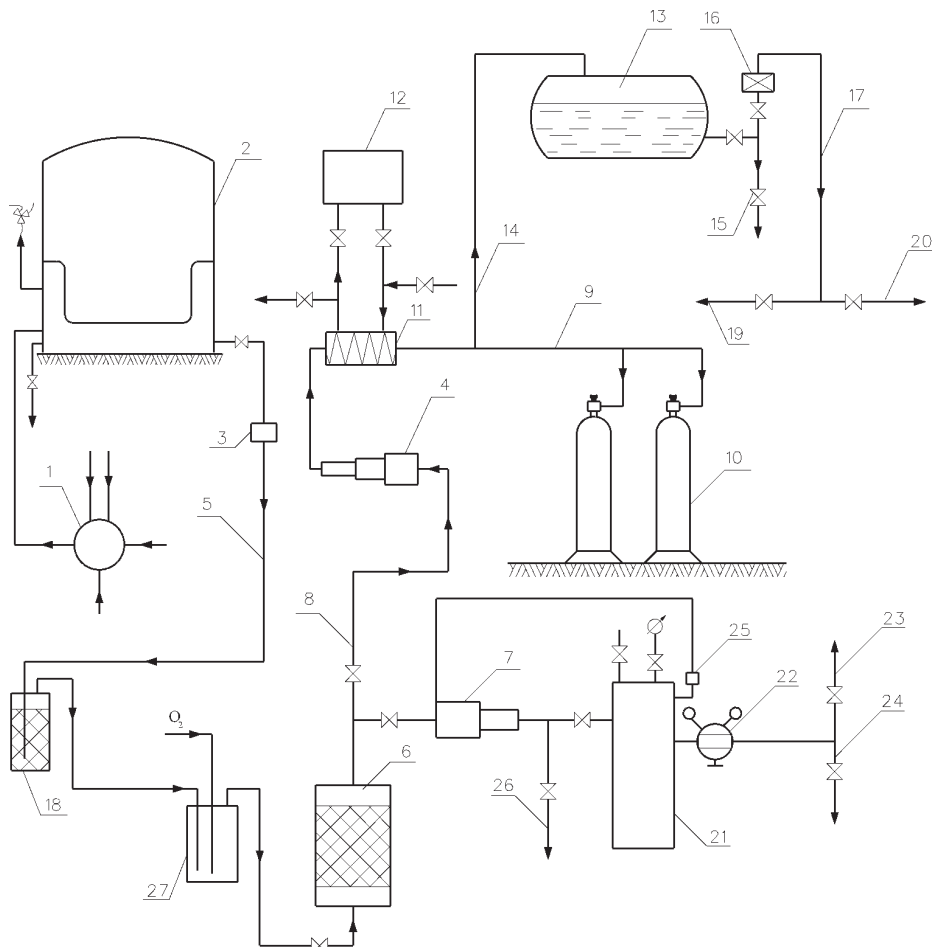
pień sprężania (8,0 MPa). CO_2 skroplony w skraplaczu (11) doprowadzony jest rurociągiem (14) do zbiornika magazynowego ciepłego CO_2 (13). Część skroplonego CO_2 kierowana jest rurociągiem (9) do stanowisk napełniania butli (9, 10).

Zbiornik magazynowy ciepłego CO_2 wyposażony jest w urządzenie do regazacji (16), z którego dwutlenek węgla w postaci gazowej dostarczany jest rurociągami (15 i 17) do rozlewni wody oraz do suchych kąpielii leczniczych. Jak zaznaczono wyżej, dla doraźnego oczyszczenia dwutlenku węgla z H_2S zastosowano zbuforowany, wodny roztwór nadmanganianu potasu. Roztwór zawierający 4% KMnO_4 i 1% Na_2CO_3 wykorzystywany jest do momentu, w którym około 75% nadmanganianu potasu ulegnie przemianie na dwutlenek manganu zgodnie z reakcją:



Niewystarczający stopień odsiarczania za pomocą nadmanganianu potasu, problem energetyczny oraz zapewnienie ciągłości dostaw gazu do saturacji wody i suchych kąpeli, podyktowały potrzebę modernizacji instalacji do zagospodarowania CO_2 ze szczególnym uwzględnieniem głębokiego odsiarczania.

Schemat zmodyfikowanej instalacji przedstawiono na rys. 7.16. Rozwiązanie to polegać będzie na zastosowaniu dwóch sprężarek, w którym sprężarka dwustopniowa (7)

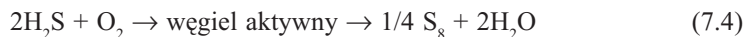


Rys. 7.16. Zmodyfikowana instalacja dla zagospodarowania CO_2 w Krynicy Zdroju.

1 – węzeł zbiorczy gazu, 2 – niskociśnieniowy zbiornik gazu, 3 – odwadniacz, 4 – sprężarka III-stopniowa, 5 – rurociąg gazu, 6 – absorber, 7 – sprężarka II-stopniowa, 8 – rurociąg gazu, 9 – rurociąg ciepłego CO_2 , 10 – butle na ciekły CO_2 , 11 – skraplacz, 12 – chłodnica, 13 – zbiornik ciekłego CO_2 , 14 – rurociąg ciepłego CO_2 , 15 – odpływ ciepłego CO_2 , 16 – regazator, 17 – rurociąg gazowy, 18 – osuszka, 19 – rurociąg gazu do rozlewni, 20 – rurociąg gazu do suchych kąpeli, 21 – zbiornik gazu, 22 – reduktor, 23 – rurociąg gazu do rozlewni, 24 – rurociąg gazu do suchych kąpeli, 25 – przełącznik ciśnieniowy, 26 – rurociąg gazu do sprzedaży, 27 – mieszalnik.

sprężać będzie CO_2 do nadciśnienia 0,7 MPa i przetłaczać gazociągiem do zbiornika pośredniego (21), skąd po redukcji do odpowiedniego ciśnienia rurociągami (23 i 24) dostarczany będzie do rozlewni wód mineralnych oraz do suchych kąpieli. Modyfikacja ta przewiduje możliwość dostawy CO_2 rurociągami (26) również do innej rozlewni, np. w Krynicy Dolnej. Praca tej sprężarki regulowana będzie automatycznie przełącznikiem ciśnieniowym (25). Nadmiar gazu przeznaczonego do skraplania sprężany będzie za pomocą trójstopniowej sprężarki (4). Absorber (6) z węglem aktywnym do odsiarczania CO_2 zainstalowany zostanie na rurociągu ssącym (5). Do odsiarczania CO_2 zastosowany zostanie impregnowany jodkiem potasu węgiel aktywny, który równocześnie spełnia rolę absorbera i katalizatora. Dozowanie tlenu do strumienia dwutlenku węgla odbywać się będzie do mieszalnika (27). Do strumienia gazu zasiarzonego wyprowadza się odpowiednią ilość tlenu wynikającą z obliczeń stechiometrycznych reakcji oraz jego nadmiar w ilości $0,3 \text{ g/m}_n^3$ oczyszczonego CO_2 niezależnie od zawartości H_2S w gazie.

Reakcja utleniania H_2S do siarki elementarnej w obecności katalizatora, jakim jest impregnowany węgiel aktywny przebiega w następujący sposób:



Powstająca w tym procesie siarka absorbowana jest na wewnętrznej powierzchni węgla aktywnego, natomiast drugi produkt reakcji (woda) jest z niej desorbowany. Problem regeneracji węgla aktywnego należy rozpatrywać w zależności od ilości wydzielanej siarki oraz od dopuszczalnego obciążenia absorbentu, które może wynosić 1 kg siarki na 1 kg węgla. W praktyce do regeneracji węgla aktywnego nasyconego siarką stosowana jest metoda ekstrakcji lub desorpcja przy użyciu gorącego gazu lub przegrzanej pary wodnej.

7.6. PODSUMOWANIE

Dla określenia zasobów dwutlenku węgla w odwiertowych ujęciach szczaw wymagane jest przeprowadzenie testów hydrodynamicznych. W celu wykonania pomiarów w odwiertach o eksploatacji samoczynnej, odwiert winien być wyposażony w urządzenia wgłębne i napowierzchniowe przedstawione schematycznie na rys. 6.13 dla odwiertów niskociśnieniowych i na rys. 6.14 dla odwiertów wysokociśnieniowych.

Dla uzyskania danych niezbędnych do przeprowadzenia obliczeń koniecznym jest wykonanie w odwiertach następujących pomiarów:

- pomiar ilości gazowego CO_2 wydobywanego wraz z wodą,
- pomiar ilości gazowego CO_2 wydobywanego z odwiertów w pierwszej fazie eksploatacji (przypadek eksploatacji okresowej gdy w początkowej fazie każdego cyklu wypływa tylko gazowy CO_2 – np. Zubery),
- pomiar zawartości rozpuszczonego w wodzie CO_2 w danej temperaturze przy ciśnieniu atmosferycznym,
- pomiar wydatku wydobywanej wody,
- pomiar ciśnienia głowicowego statycznego,
- pomiar ciśnienia dynamicznego w przestrzeni pierścieniowej odwiertu i separatorze,
- pomiar temperatury płynu i ciśnienia atmosferycznego,

- pomiar ustalonego poziomu statycznego i dynamicznego wody w odwiercie,
- pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej wody PEW_{25} ,
- pobór próbek i wykonanie analizy wody i gazu.

Uzyskane dane pomiarowe służą do obliczenia podstawowych parametrów eksploatacyjnych takich jak:

- wykładnik gazowy – redukcja objętości gazu do warunków normalnych według równania (6.32),
 - ciśnienie nasycenia, korzystając z zależności (6.23) oraz wykresu rys. 3.3,
 - średni ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej za pomocą równania (6.28),
 - wysokość podnoszenia mieszaniny wodno-gazowej za pomocą równania (6.21),
 - ciśnienie denne statyczne za pomocą równania (6.26) z pominięciem drugiego członu równania,
 - ciśnienie denne dynamiczne (ruchowe) za pomocą równania (6.26),
 - rozkład prędkości mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym i prędkość średnią według równania (6.30),
 - minimalną prędkość gazu niezbędną do wyniesienia wody z odwiertu – za pomocą równania (6.33),
 - opory przepływu mieszaniny wodno-gazowej w przewodzie wydobywczym.
- Dysponując odpowiednią aparaturą pomiarową należy określić:
- ciśnienie denne statyczne i dynamiczne za pomocą ciśnieniomierza wgłębnego,
 - temperaturę wody na dnie odwiertu za pomocą termometru wgłębnego,
 - parametry hydrodynamiczne złoża.

Do obliczenia wybranych parametrów eksploatacyjnych odwiertu można także zastosować pakiet programowy, np. Well Performance, wykorzystujący model przepływu dwufazowego według korelacji MONA zmodyfikowanej w 1986 roku. Przy założeniu, że w modelu parametrem obliczanym jest ciśnienie i wydajność wody, w wyniku symulacji komputerowej uzyskujemy:

- wyznaczenie rozkładu ciśnień w przewodzie wydobywczym (przykład – rys. 7.8 dla odwiertu Zuber),
- wyznaczenie stabilnych ciśnień dennych ruchowych w funkcji położenia rur wydobywczych i ciśnienia złożowego (przykład – rys. 7.9),
- porównanie wpływu ciśnienia złożowego i położenia leja produkcyjnego na wydajność wody (przykład – rys. 7.10),
- porównanie wpływu ciśnienia złożowego, położenia leja produkcyjnego i wydajności wody na stabilny punkt pracy na dnie odwiertu (rys. 7.11).

Dla odwiertów gazowych eksploatujących CO_2 z niewielką ilością wody złożowej istotną rolę odgrywa temperatura gazu w odwiercie. Obniżenie temperatury w odwiercie pod wpływem spadku ciśnienia, dla CO_2 wynosi $10^\circ C/1MPa$ i może stwarzać warunki do tworzenia się hydratów CO_2 w przewodzie wydobywczym i blokowanie wypływu gazu. W związku z powyższym ustalenie optymalnych warunków eksploatacji dla takich odwiertów polega na doborze odpowiedniej średnicy rur wydobywczych, ilości wydobywanego CO_2 oraz ciśnień w odwiercie.

W odwiertach wód mineralnych o małym wykładniku gazowym, gdzie energia przepływającego się gazu nie pozwala na wydobywanie samoczynnie wody istnieje konieczność zastosowania pompy głębinowej. Pompa powinna być umieszczona poniżej poziomu ciśnienia nasycenia wyznaczonego w danym odwiercie (p. rys. 6.12).

8. BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO I IZOTOPOWEGO DWUTLENKU WĘGLA

8.1. METODY BADAŃ ZAWARTOŚCI DWUTLENKU WĘGLA

Oznaczenia zawartości dwutlenku węgla prowadzi się w badaniach geologicznych w środowisku gazowym i wodnym. Metody badań w tych środowiskach są zasadniczo różne, stąd omówione będą oddzielnie, w sposób ogólny.

8.1.1. Środowisko gazowe

Najdokładniejsze pomiary zawartości dwutlenku węgla wykonuje się przy pomocy chromatografów gazowych. Metoda ta wymaga zwykle poboru próbek gazu i dostarczenia ich do laboratorium. Dokładność oznaczeń tą metodą może dochodzić do kilku ppb przy bardzo małej wielkości próbek i zakresie zawartości CO₂ od 0,0 do 100% obj.

Inną grupę aparatów stanowią analizatory gazu z zastosowaniem sensorów działających w podczerwieni (np. niemieckie zestawy pomiarowe MAIHAK-SERVOMEX I i II, czy też GA-94 firmy Geotechnical Instruments). Aparaty te mogą być niewielkich rozmiarów, o małym poborze prądu i mogą być zasilane zarówno z sieci jak i z akumulatora. Te bardzo dokładne, przepływowe mierniki mogą być stosowane również w terenie.

Dużą dokładność pomiarów można uzyskać stosując przenośne mierniki wielogazowe, np. WAG-1 produkowany przez ALTER s.a. Umożliwia on pomiar dwutlenku węgla w różnych zakresach do 100% obj. włącznie.

Dużą grupę urządzeń stanowią niewielkie, często przenośne detektory samego CO₂ lub umożliwiające równocześnie pomiar zawartości w powietrzu kilku innych gazów. Przykładowo wymienić tu można przyrządy DEX-8 i mierniki serii AirTECH firmy Gazex, urządzenie Pac II firmy Dreger, przyrząd AUER ACO₂ firmy AUER, przyrząd GMA-052T firmy GFG, mierniki wielogazowe DP-14 ALMETOX, mierniki jedno i wielogazowe serii DP firmy ALMER, miernik ZFP9 Fuji Electric. Ponieważ służą one głównie do zapewnienia bezpieczeństwa pracy, ich zakresy pomiarowe nie przekraczają zwykle 20-25% obj. CO₂ w powietrzu. Detektory z czujnikami konduktometrycznymi pozwalają na pomiar dwutlenku węgla w granicach 1-100% obj.

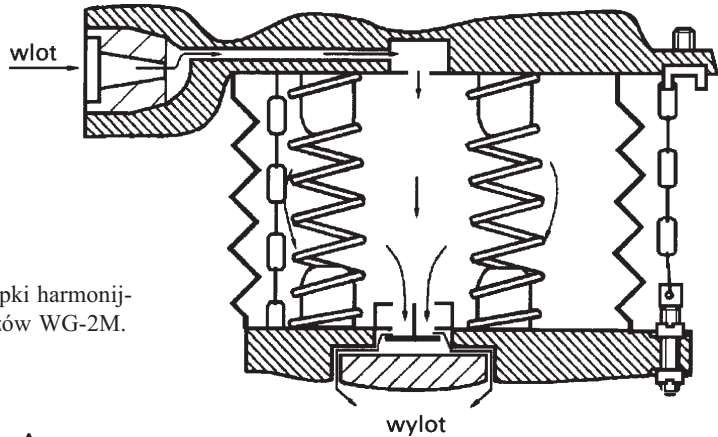
W ostatnim okresie pojawiły się na rynku produkowane w różnych krajach niewielkie, bardzo wygodne w użyciu mikroprocesorowe mierniki gazów umożliwiające pomiar

CO₂ w szerokich zakresach zawartości. Przykładowo można tutaj wymienić miernik IRM-2 firmy ALTER s.a., mierniki GM70 firmy Vaisala, czy też Anagas CD 98 firmy Environmental Instruments. Są one produkowane dla różnych zakresów zawartości dwutlenku węgla w powietrzu dochodzących do 50, 60, a nawet 100% obj.

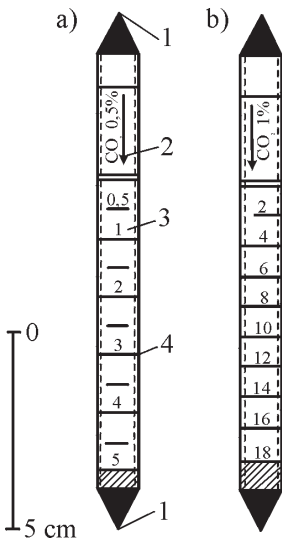
Większość z przedstawionych wyżej aparatów, detektorów i mierników posiada sygnalizację akustyczną i/lub optyczną, z możliwością ustawienia dla nich progów alarmowych. Opróbowanie gazu może odbywać się na zasadzie dyfuzyjnej, dyfuzyjno-przepływowej lub przepływowej.

Pomiar dwutlenku węgla można wykonać również górniczym metanomierzem interferencyjnym (MG-1, MG-3, Szi-3, Ricken 18, Ricken 28, R-7 itd.). Jest to jednak metoda pośrednia, umożliwiająca pomiar do zawartości 2% obj. CO₂.

Osobną grupę stanowią przyrządy wskaźnikowe, spośród których najbardziej rozpowszechnionym jest wykrywacz rurkowy gazów WG-2M (Fabryka Sprzętu Ratunkowego i Lamp Górniczych Faser w Tarnowskich Górach). Zestaw składa się z pompki harmonijkowej o pojemności 100±5 cm³ (rys. 8.1) oraz jednorazowych rurek wskaźni-



Rys. 8.1. Schemat pompki harmonijkowej wykrywacza gazów WG-2M.



kowych o zakresach pomiarowych 0,0-5,0 lub 0-18% obj., pozwalających na wykonanie oznaczeń z dokładnością odpowiednio 0,5 i 1% obj. (rys. 8.2). Rurki te zawierają specjalną masę wskaźnikową, która w obecności dwutlenku węgla zmienia barwę z białej na fioletową. Pomiar zawartości CO₂ polega na przepływie przez rurkę wskaźnikową 100 cm³ powietrza, jednorazowo zassanego pompką, i odczytanie długości zabarwionej warstwy wskaźnikowej na podziałce naniesionej na rurce i wyskalowanej w % obj. CO₂.

Rys. 8.2. Wskaźniki rurkowe dwutlenku węgla: a – typ CO₂ 0,5%, b – typ CO₂ 1,0%.

1 – końcówki do odłamania, 2 – kierunek przepływu badanego powietrza, 3 – masa wskaźnikowa, 4 – skala.

Szczegółowe materiały dotyczące opisu poszczególnych urządzeń znaleźć można w materiałach ich producentów; zbiorczo omówione one zostały np. przez Gawliczka (1997), Roszczynialskiego i in. (1992).

Najstarszym i najprostszym, jednak mało dokładnym sposobem stwierdzania obecności dwutlenku węgla było stosowanie wskaźnikowych lamp benzynowych (lub jeszcze dawniej kaganków) i obserwowanie ich płomienia gasnącego w atmosferze CO₂.

Pomiar zawartości CO₂ na stanowiskach pracy reguluje norma PN-74/Z-04095 „Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości dwutlenku węgla. Oznaczanie dwutlenku węgla na stanowiskach pracy metodą: ark. 01 – z wodorotlenkiem strontowym, ark. 02 – metodą objętościową aparatem Manogaz-1”.

Pomiar zawartości dwutlenku węgla w powietrzu w pomieszczeniach zaleca się dokonywać na wysokości 30-50 cm ponad podłogą, dla zakresu pomiarowego 0-10% i więcej oraz na wysokości ok. 200 cm nad podłogą dla zakresu pomiarowego 0-1% obj.

W praktyce geologicznej wykorzystuje się głównie dwie z wyżej wymienionych metod oznaczania dwutlenku węgla w środowisku gazowym. Precyzyjne pomiary składu gazu wykonuje się na chromatografach gazowych (patrz p. 8.3). Natomiast w trakcie prac terenowych, przy wykonywaniu prospekcji gazowych CO₂, wykorzystuje się prostą metodę wskaźnikową z użyciem w y k r y w a c z a r u r k o w e g o g a z ó w WG-2M.

Zdjęcie gazowe CO₂ polega na pomiarze stężeń dwutlenku węgla w powietrzu podglebowym w punktach wytyczonych profili lub założonej siatki na badanym obszarze. Obecnie jest to jedna z najefektywniejszych metod przy poszukiwaniu przejawów CO₂ występującego zarówno w formie czystego gazu jak i w wodach podziemnych – szczawach.

Zawartość dwutlenku węgla w powietrzu podglebowym zależy od wielu czynników. Może się ona zmieniać tak w przestrzeni, jak i w czasie. Na stężenia CO₂ wpływa: ukształtowanie terenu, budowa geologiczna, położenie zwierciadła wody podziemnej, prędkość przepływu wód, głębokość pod powierzchnią terenu, warunki atmosferyczne (opady, ciśnienie atmosferyczne), pokrycie szatą roślinną, pora roku, jak również roboty ziemne i infrastruktura podziemna. Na podstawie wieloletnich doświadczeń wielu autorów (Krajča, 1977; Valeš i in., 1975; i in.) oraz własnych można stwierdzić, że prawidłowo wykonane zdjęcie gazowe CO₂ powinno spełniać następujące zasady:

1. Pomiary CO₂ musi poprzedzać rozpoznanie terenu, zwłaszcza budowy geologicznej (w szczególności należy określić przebieg linii tektonicznych), oraz wykonanych w przeszłości różnych robót (drenaż, kanalizacja, instalacje wód mineralnych i in.).

2. Pomiary należy prowadzić w okresach bezopadowych, kiedy nie dochodzi do zwiększonej infiltracji powodującej obniżenie stężenia CO₂ w powietrzu podglebowym, a także w warunkach występowania pokrywy śniegowej, zamrożonej warstwy przypowierzchniowej itp. Zaleca się wykonywanie pomiarów latem i jesienią.

3. Głębokość poboru próbek powietrza podglebowego jest uzależniona od przepuszczalności skał. W ośrodkach przepuszczalnych dostateczna głębokość wynosi 40-60 cm, a w ośrodkach praktycznie nieprzepuszczalnych (ilastych) głębokość wynosi 100-120 cm.

4. Przy wytyczaniu profili sondażowych należy uwzględniać warunki tektoniczne obszaru (linie profili powinny przebiegać prostopadle do linii tektonicznych) oraz znane nieodsłonięte i odsłonięte przejawy dwutlenku węgla bądź szczaw.

5. Sondowanie powinno być prowadzone w siatce o gęstości uzależnionej od:
- przepuszczalności skał występujących w sondowanym profilu,
 - maksymalnej zawartości CO_2 określonej przy wstępnym rozpoznaniu,
 - warunków miejscowych.

Wstępne rozpoznanie występowania anomalnych zawartości dwutlenku węgla może być wykonane w siatce 500 x 500 lub 250 x 250 m. Właściwe zdjęcie gazowe, mające na celu wytypowanie lokalizacji ujęć dwutlenku węgla lub eliminowanie zagrożeń związanych z obecnością dużych ilości CO_2 , powinno się wykonać w siatce znacznie gęstszej. W skałach przepuszczalnych, w których występują wysokie stężenia CO_2 w powietrzu glebowym, wystarczy wykonać badania w siatce 20 x 20 m, a w skałach słabo przepuszczalnych w siatce o boku 5-10 m. Miejsca anomalnych stężeń powinno się opróbować co najmniej dwukrotnie w okresach, w których występuje duża różnica położenia zwierciadła wody.

Do pomiaru zawartości CO_2 w powietrzu podglebowym, wykorzystuje się najczęściej wspomniany już wykrywacz wskaźnikowy WG-2M. Aby dokonać pomiaru stężenia gazu należy wykonać otwór o odpowiedniej głębokości (min. 1,0 m), przez wbicie pręta o średnicy ok. 3 cm lub za pomocą świdra ręcznego o jak najmniejszej średnicy (rys. 8.3). Bezpośrednio po wykonaniu otworu (niektórzy autorzy zalecają odczekanie 5-10 min), umieszcza się przy jego dnie rurkę wskaźnikową osadzoną na sztywnym wężu. Drugą końcówkę węża łączy się z pompką harmonijkową i po zassaniu nią powietrza dokonuje się odczytu zawartości CO_2 na skali rurki.

Powyższy sposób oznaczania jest prosty w wykonaniu i uwzględniając naturalną zmienność zawartości gazu w powietrzu podglebowym, daje najczęściej wystarczająco dokładne wyniki.

W przypadku wykonywania badań z większą dokładnością oznaczeń CO_2 wykonany otwór wymaga specjalnego uszczelnienia. Specjalny kołnierz uszczelniający o wy-



Rys. 8.3. Wykonywanie otworów przy sporządzaniu zdjęcia CO_2 w powietrzu podglebowym: a) prętem metalowym poprzez wbijanie (1997 r., Krynica Zdrój, fot. Stanisław Żak), b) ręcznym zestawem wiertniczym (1997 r., Szczawnica, fot. Irena Józefko).

miarach 30 x 30 cm osadzony na perforowanej rurze zapuszczanej na głębokość 60 cm w głębszy otwór zastosował W. Szarek (Wiśniewska, 1988) w badaniach na terenie Złoczekiego. Ostatnio zespół pracowników Zakładu Surowców Energetycznych Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej opatentował sposób oraz zestaw do ręcznego pobierania próbek gazowych z warstw przypowierzchniowych (Dzieniewicz i Sechman, 1998a), wraz ze specjalnym kowadłem sondy udarowej objętym wzorem użytkowym (Dzieniewicz i Sechman, 1986). Przy dokładnych badaniach gaz pobiera się do specjalnych pipet, a oznaczenia wykonuje się w laboratorium.

8.1.2. Środowisko wodne

W środowisku wodnym dwutlenek węgla może być mierzony jako dwutlenek węgla, agresywny lub wolny.

Badania agresywnego dwutlenku węgla reguluje PN-74/C-04547/03. Określa ona sposób oznaczania:

- metodą z użyciem marmuru,
- metodą pośrednią przy użyciu tablic wg Lehmana i Reussa,
- metodą pośrednią z zastosowaniem nomogramów.

Na obecność agresywnego dwutlenku węgla można również przeprowadzić szybki test terenowy wg DIN 38404/10 (Witczak, Adamczyk, 1995).

Zaleca się również dwie metody oznaczania wolnego dwutlenku węgla. Norma PN-74/C-04547/01 obejmuje następujące sposoby oznaczania:

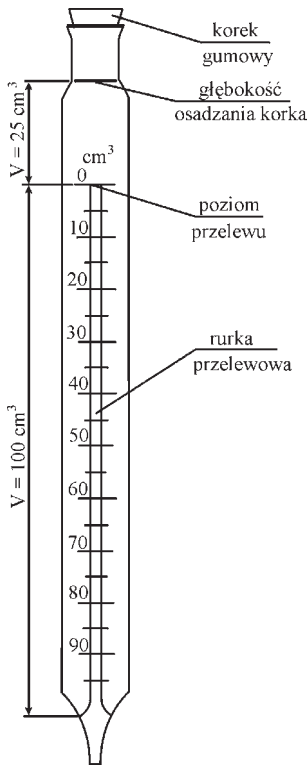
- metodą miareczkowania wobec fenoloftaleiny lub przy użyciu potencjometru,
- metodą pośrednią z zastosowaniem nomogramu.

Warto wspomnieć, że opracowana została również metoda oznaczania CO₂ w szcawkach w obecności interferujących ilości wapnia, magnezu i żelaza (Górnioł i in., 1977).

W badaniach polowych jeszcze inną, bardzo przydatną metodą określania zawartości rozpuszczonego wolnego dwutlenku węgla w wodach podziemnych jest pomiar aparatem nazywanym „K a r a t”. Aparat ten stworzył pod koniec XIX w. w Niemczech E. Reichardt, a udoskonalili P. Härtl z Bad Kissingen. Aparat pierwotnie zwany „wytrząsaczem”, produkowany zaczął być przez firmę J. & H. Lieberg z Cassel, która nadała mu obecnie stosowaną nazwę. Metoda pomiaru zawartości CO₂ przy zastosowaniu Karata jest szybka i prosta w stosowaniu, nadaje się do oznaczania zawartości wolnego dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodach przesyconych gazem i wykazuje niewielki błąd oznaczeń, rzędu ±5%, względem wyników uzyskanych metodą miareczkowania opisaną w PN-74/C-04547/01. W związku z powszechnym stosowaniem tej metody w praktyce, zostanie ona szerzej omówiona.

Karat składa się z przezroczystego korpusu w kształcie walca o długości ok. 24 cm, średnicy 3 cm i o pojemności 125 cm³ przy czym jego dolna część, o objętości 100 cm³, jest wyskalowana co 1 cm³ (rys. 8.4). Przez dno przechodzi niewielkiej średnicy rurka przelewowa. Górny koniec rurki ma zakończenie na początku skali wskazującym 0 cm³. W przeszłości wewnątrz aparatu umieszczano termometr.

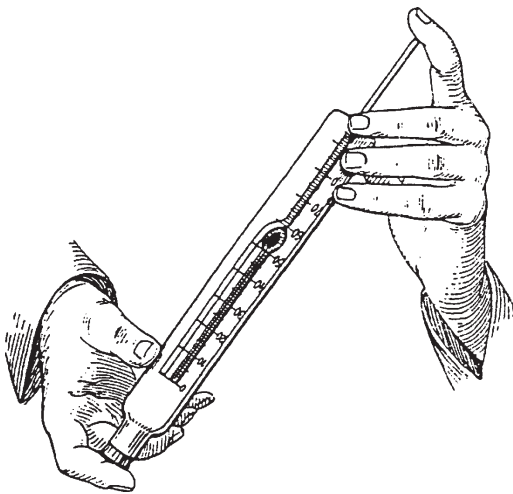
Przed przystąpieniem do pomiarów należy wyrównać temperaturę aparatu z temperaturą badanej wody. Następnie pobrać próbkę wody trzymając aparat pionowo tak, aby wylot rurki przelewowej znajdował się na dole. Napełnianie aparatu wodą, należy prowadzić w taki sposób, aby woda spokojnie spływała po ściankach korpusu lub też deli-



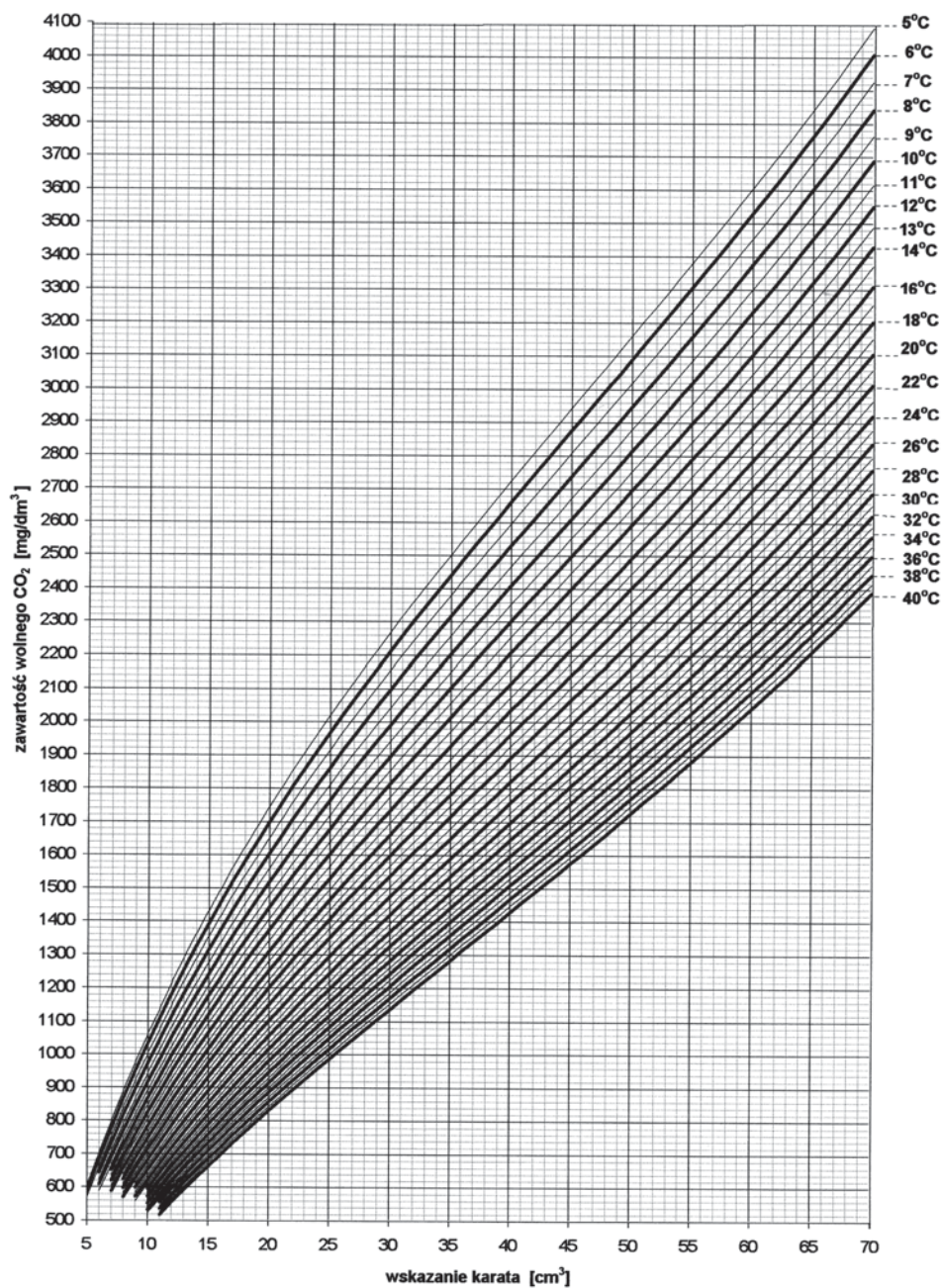
Rys. 8.4. Aparat Karat (wg BN-74/9561-03).

katnie aparat zanurzyć w wodzie. Po napełnieniu aparatu wodą jej nadmiar powinien odpłynąć przez rurkę przelewową, tak aby poziom wody wskazywał 0 cm^3 . Zatyka się wówczas szyjkę aparatu korkiem. Następnie uszczelniając palcem wylot rurki przelewowej, odwraca się aparat tak, aby była ona skierowana do góry (rys. 8.5). Przytrzymując korek palcem drugiej ręki, wykonuje się energicznie 20 wstrząsów aparatem w kierunku pionowym. Po wytrząsaniu, trzymając w dalszym ciągu aparat w pozycji pionowej, zwalnia się palec na rurce przelewowej, umożliwiając wypływ wody z domieszką gazu. Wytrząsanie przeprowadza się do momentu, kiedy z aparatu przestanie wypływać mieszanina wodno-gazowa. Następnie aparat odwraca się do wyjściowego położenia, tj. korkiem do góry, i odczytuje się na skali objętość wypartej mieszaniny z dokładnością do 1 cm^3 . Znając tę objętość oraz temperaturę badanej wody, można określić zawartość wolnego dwutlenku węgla w wodzie, korzystając z odpowiedniego wykresu lub tabeli.

Ograniczenia w stosowaniu aparatu Karat do oznaczania dwutlenku węgla związane są z obecnością innych gazów w wodzie. Stąd też zawartość dwutlenku węgla powinna być większa niż 95% obj. wszystkich gazów zawartych w wodzie. Oznaczanie zawartości wolnego dwutlenku węgla przy pomocy Karata szerzej przedstawili Dominikiewicz (1951) i Madeyski (1958), a także przedstawiała to nieobowiązująca już norma BN-74/9561-03. Sprawdzają-



Rys. 8.5. Sposób oznaczenia zawartości dwutlenku węgla w wodzie za pomocą aparatu Karat (wg Freseniusa i Grünhuta, 1914).



Rys. 8.6. Nomogram do określania zawartości wolnego CO₂ w wodach za pomocą aparatu Karat, wg Żaka (w druku).

ce równoczesne badania Karatem i metodą chemiczną (np. Łaukajtys, 1973) potwierdzają dokładność wykonywanych oznaczeń zawartości wolnego CO₂ w szczawach.

Dominikiewicz (1951) przedstawił własną, uproszczoną wersję aparatu, zbudowanego z odpowiedniej próbówki.

Teorię pomiaru Karatem opracowali Fresenius i Grünhut (1914). Przedstawili oni wzór oraz sporządzoną na jego podstawie tabelę do określania zawartości wolnego CO₂ w wodzie w temperaturze pomiaru. Mając daną temperaturę pomiaru i wartość odczytu na Karacie można z niej odczytać objętość dwutlenku węgla w cm³ w jednym dm³ wody. Autorzy oszacowali dokładność metody względem metod analitycznych na ±5%.

Część podręczników (Dominikiewicz, 1951; Szmytówna, 1970b) przytacza powyższą tabelę bez zmian. Na jej podstawie została opracowana kolejna, nowa tabela wyrażająca zawartości CO₂ w wodzie już w mg/dm³. Przy jej opracowaniu przyjęto jednakże stałą gęstość gazu wynoszącą 1,976 g/dm³ (Madeyski, 1958, str. 156), odpowiadającą tylko warunkom normalnym. W ten sposób nie uwzględniono wpływu temperatury wody na wyniki oznaczeń. Tabela taka była również przedstawiona w normie BN-74/9561-03.

Teoria pomiaru opracowana przez Freseniusa i Grünhuta zawiera ponadto jeszcze inną nieścisłość. Polega ona na tym, że określana jest zawartość CO₂ w wodzie w momencie równowagi, w końcowym etapie wytrząsania. Tak określoną zawartość odnosi się do całej objętości wody wprowadzanej do Karata. Nie uwzględnia się więc faktu, że w początkowych etapach wytrząsania stężenie CO₂ w wodzie, która została wyparta z aparatu było większe (p. też Fischer i Fischerová, 1987). Uzyskuje się więc wartości zaniżone. Zauważyli to sami autorzy teorii porównując wyniki uzyskane aparatem Karat z wynikami uzyskanymi metodami chemicznymi. Aby zniwelować występujące różnice zaproponowali zwiększenie otrzymywanych przedstawionym przez nich sposobem zawartości dwutlenku węgla w wodzie o 10%. Po uwzględnieniu tego współczynnika zwiększającego dowodzili, że otrzymywane wartości będą określone z dokładnością 5%.

W związku z powyższym sporządzono nową tabelę (tab. 8.1) i nowy nomogram (rys. 8.6) do oznaczania wolnego dwutlenku węgla w wodzie za pomocą aparatu Karat, które uwzględniają już zarówno zmianę gęstości CO₂ w zależności od temperatury pomiaru jak i zróżnicowanie stężenia CO₂ w wodzie, która w poszczególnych etapach została wyparta z aparatu (S. Żak, w druku). Przedstawione w niej wartości nie zawierają natomiast wprowadzonej przez Freseniusa i Grünhuta (1914) dziesięcioprocentowej poprawki zwiększającej. Uzyskane w ten sposób nowe wartości są, w porównaniu z zawartymi we wspomnianej normie, niższe – do 17% – dla małych wskazań Karata i wysokich temperatur (15 cm³, 40°C) oraz wyższe – do 9% – dla wysokich wskazań Karata i niskich temperatur (70 cm³, 5°C), przy czym w przedziale temperatur od 5 do 15°C i wskazań Karata do 60 cm³ względne różnice generalnie nie przekraczają 5%.

Tak więc dotychczas odczytywane z tabel według BN-74/9561-03 zawartości CO₂ zawierają błąd systematyczny. Ponieważ jednak temperatury badanych wód naturalnych nie przekraczają kilkunastu °C można uznać, że w zasadzie mieszczą się one w granicach dokładności metody. Szersze uzasadnienie potrzeby wprowadzenia nowej tabeli i nomogramu będzie przedmiotem osobnego opracowania (Żak, w druku).

Tabela 8.1. Zawartości wolnego dwutlenku węgla w wodzie [mg/dm³] na podstawie wskazań aparatu Karat, wg Żaka (w druku); wartości skorygowane względem BN-74/9561-03.

| Temp. [°C] | Odczyt na Karacie, [cm ³] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | |
| 5 | 603 | 704 | 800 | 891 | 978 | 1062 | 1141 | 1218 | 1292 | 1363 | 1431 | 1497 | 1562 | 1624 | 1685 | 1744 | 1801 | 1857 | 1912 | 1966 | 2019 | 2070 | 2121 | 2171 | 2220 | |
| 6 | 586 | 684 | 777 | 866 | 951 | 1032 | 1110 | 1184 | 1256 | 1325 | 1392 | 1457 | 1520 | 1581 | 1640 | 1698 | 1754 | 1809 | 1862 | 1915 | 1967 | 2017 | 2067 | 2116 | 2164 | |
| 7 | 569 | 664 | 755 | 841 | 924 | 1003 | 1078 | 1151 | 1221 | 1288 | 1354 | 1417 | 1478 | 1538 | 1595 | 1652 | 1707 | 1761 | 1813 | 1865 | 1915 | 1965 | 2014 | 2062 | 2109 | |
| 8 | | 643 | 731 | 815 | 895 | 972 | 1045 | 1116 | 1184 | 1249 | 1313 | 1375 | 1434 | 1492 | 1549 | 1604 | 1657 | 1710 | 1761 | 1812 | 1861 | 1910 | 1957 | 2004 | 2051 | |
| 9 | | 624 | 710 | 791 | 869 | 943 | 1015 | 1083 | 1150 | 1214 | 1276 | 1336 | 1394 | 1451 | 1506 | 1559 | 1612 | 1663 | 1713 | 1763 | 1811 | 1859 | 1905 | 1951 | 1997 | |
| 10 | | 606 | 689 | 768 | 844 | 916 | 988 | 1053 | 1117 | 1180 | 1240 | 1299 | 1355 | 1411 | 1465 | 1517 | 1568 | 1619 | 1668 | 1716 | 1763 | 1810 | 1856 | 1901 | 1946 | |
| 11 | | 589 | 669 | 746 | 820 | 891 | 959 | 1024 | 1087 | 1148 | 1207 | 1264 | 1319 | 1374 | 1426 | 1478 | 1528 | 1577 | 1625 | 1672 | 1719 | 1765 | 1810 | 1854 | 1898 | |
| 12 | | | 651 | 726 | 798 | 867 | 933 | 997 | 1058 | 1118 | 1176 | 1231 | 1286 | 1339 | 1390 | 1441 | 1490 | 1538 | 1585 | 1632 | 1677 | 1722 | 1766 | 1810 | 1853 | |
| 13 | | | 635 | 708 | 778 | 845 | 910 | 972 | 1033 | 1091 | 1147 | 1202 | 1255 | 1307 | 1358 | 1407 | 1455 | 1502 | 1549 | 1594 | 1639 | 1683 | 1727 | 1769 | 1812 | |
| 14 | | | 618 | 690 | 758 | 824 | 887 | 948 | 1007 | 1064 | 1119 | 1173 | 1225 | 1276 | 1325 | 1374 | 1421 | 1467 | 1513 | 1558 | 1602 | 1645 | 1688 | 1730 | 1771 | |
| 15 | | | 603 | 673 | 740 | 804 | 866 | 926 | 983 | 1039 | 1093 | 1145 | 1197 | 1246 | 1295 | 1342 | 1389 | 1435 | 1479 | 1523 | 1566 | 1609 | 1651 | 1692 | 1733 | |
| 16 | | | 587 | 655 | 720 | 783 | 843 | 901 | 957 | 1012 | 1065 | 1116 | 1166 | 1215 | 1262 | 1309 | 1354 | 1399 | 1443 | 1486 | 1528 | 1570 | 1612 | 1652 | 1693 | |
| 17 | | | 639 | 703 | 764 | 823 | 880 | 935 | 988 | 1040 | 1090 | 1139 | 1187 | 1234 | 1280 | 1324 | 1368 | 1411 | 1454 | 1495 | 1537 | 1577 | 1617 | 1657 | | |
| 18 | | | 624 | 686 | 746 | 804 | 859 | 913 | 965 | 1016 | 1066 | 1114 | 1160 | 1206 | 1251 | 1295 | 1338 | 1381 | 1422 | 1463 | 1504 | 1544 | 1583 | 1622 | | |
| 19 | | | 609 | 670 | 729 | 785 | 840 | 893 | 944 | 994 | 1042 | 1090 | 1136 | 1181 | 1225 | 1268 | 1310 | 1352 | 1393 | 1434 | 1473 | 1513 | 1552 | 1590 | | |
| 20 | | | 596 | 656 | 713 | 768 | 822 | 874 | 924 | 973 | 1021 | 1067 | 1112 | 1156 | 1200 | 1242 | 1284 | 1325 | 1365 | 1405 | 1445 | 1483 | 1522 | 1560 | | |
| 21 | | | 582 | 641 | 697 | 752 | 804 | 855 | 905 | 952 | 999 | 1045 | 1089 | 1133 | 1175 | 1217 | 1258 | 1299 | 1338 | 1378 | 1416 | 1455 | 1492 | 1530 | | |
| 22 | | | 569 | 626 | 681 | 734 | 786 | 836 | 884 | 931 | 977 | 1022 | 1065 | 1108 | 1150 | 1191 | 1231 | 1271 | 1310 | 1349 | 1387 | 1425 | 1462 | 1499 | | |
| 23 | | | 611 | 665 | 717 | 767 | 816 | 864 | 910 | 955 | 999 | 1041 | 1083 | 1124 | 1165 | 1205 | 1244 | 1282 | 1320 | 1358 | 1395 | 1431 | 1468 | | | |
| 24 | | | 597 | 650 | 701 | 750 | 798 | 844 | 890 | 934 | 977 | 1019 | 1060 | 1101 | 1140 | 1179 | 1218 | 1256 | 1293 | 1330 | 1366 | 1403 | 1438 | | | |
| 25 | | | 584 | 635 | 685 | 734 | 781 | 826 | 871 | 914 | 956 | 998 | 1038 | 1078 | 1117 | 1156 | 1193 | 1231 | 1268 | 1304 | 1340 | 1376 | 1411 | | | |
| 26 | | | 571 | 621 | 670 | 718 | 764 | 809 | 852 | 895 | 936 | 977 | 1017 | 1056 | 1094 | 1132 | 1170 | 1206 | 1243 | 1278 | 1314 | 1349 | 1384 | | | |
| 27 | | | 558 | 608 | 656 | 703 | 748 | 792 | 835 | 877 | 918 | 958 | 997 | 1035 | 1073 | 1111 | 1147 | 1183 | 1219 | 1255 | 1290 | 1324 | 1359 | | | |
| 28 | | | | 595 | 643 | 688 | 733 | 776 | 818 | 859 | 899 | 939 | 977 | 1015 | 1053 | 1089 | 1125 | 1161 | 1196 | 1231 | 1266 | 1300 | 1334 | | | |
| 29 | | | | 584 | 630 | 675 | 719 | 761 | 803 | 843 | 883 | 922 | 960 | 997 | 1034 | 1070 | 1106 | 1141 | 1176 | 1210 | 1244 | 1278 | 1312 | | | |
| 30 | | | | 572 | 618 | 662 | 705 | 747 | 788 | 828 | 866 | 905 | 942 | 979 | 1015 | 1051 | 1086 | 1121 | 1155 | 1189 | 1223 | 1256 | 1290 | | | |
| 31 | | | | 562 | 606 | 650 | 692 | 733 | 773 | 813 | 851 | 889 | 926 | 962 | 998 | 1033 | 1068 | 1102 | 1136 | 1169 | 1203 | 1236 | 1268 | | | |
| 32 | | | | 551 | 595 | 638 | 679 | 720 | 759 | 798 | 836 | 873 | 909 | 945 | 980 | 1015 | 1049 | 1083 | 1117 | 1150 | 1183 | 1216 | 1248 | | | |
| 33 | | | | 541 | 584 | 626 | 667 | 707 | 746 | 784 | 822 | 858 | 894 | 929 | 964 | 999 | 1032 | 1066 | 1099 | 1132 | 1164 | 1197 | 1229 | | | |
| 34 | | | | 531 | 574 | 615 | 656 | 695 | 733 | 771 | 808 | 844 | 879 | 914 | 949 | 982 | 1016 | 1049 | 1082 | 1114 | 1146 | 1178 | 1210 | | | |
| 35 | | | | 522 | 564 | 605 | 645 | 683 | 721 | 758 | 794 | 830 | 865 | 899 | 933 | 967 | 1000 | 1033 | 1065 | 1097 | 1129 | 1160 | 1192 | | | |
| 36 | | | | | 554 | 594 | 633 | 671 | 709 | 745 | 781 | 816 | 851 | 885 | 918 | 951 | 984 | 1016 | 1048 | 1080 | 1111 | 1143 | 1174 | | | |
| 37 | | | | | 544 | 584 | 623 | 660 | 697 | 733 | 768 | 803 | 837 | 870 | 904 | 936 | 968 | 1000 | 1032 | 1063 | 1094 | 1125 | 1156 | | | |
| 38 | | | | | 535 | 574 | 612 | 649 | 685 | 720 | 755 | 789 | 823 | 856 | 889 | 921 | 953 | 985 | 1016 | 1047 | 1078 | 1108 | 1138 | | | |
| 39 | | | | | 526 | 564 | 602 | 638 | 674 | 709 | 743 | 777 | 810 | 843 | 875 | 907 | 939 | 970 | 1001 | 1031 | 1062 | 1092 | 1122 | | | |
| 40 | | | | | | 517 | 555 | 592 | 628 | 663 | 697 | 731 | 765 | 797 | 830 | 862 | 893 | 924 | 955 | 986 | 1016 | 1046 | 1076 | 1106 | | |

| Temp. [°C] | Odczyt na Karacie, [cm ³] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 40 |
| 5 | 2269 | 2317 | 2364 | 2410 | 2457 | 2502 | 2548 | 2593 | 2637 | 2682 | 2726 | 2770 | 2814 | 2857 | 2901 | 2944 | 2988 | 3031 | 3074 | 3118 | |
| 6 | 2212 | 2259 | 2305 | 2351 | 2396 | 2441 | 2486 | 2530 | 2574 | 2618 | 2661 | 2705 | 2748 | 2791 | 2834 | 2876 | 2919 | 2962 | 3005 | 3047 | |
| 7 | 2156 | 2202 | 2247 | 2292 | 2337 | 2381 | 2425 | 2468 | 2512 | 2555 | 2597 | 2640 | 2682 | 2725 | 2767 | 2809 | 2851 | 2893 | 2936 | 2978 | |
| 8 | 2096 | 2141 | 2186 | 2230 | 2274 | 2317 | 2360 | 2403 | 2446 | 2488 | 2530 | 2572 | 2614 | 2655 | 2697 | 2738 | 2780 | 2822 | 2863 | 2905 | |
| 9 | 2042 | 2086 | 2130 | 2173 | 2216 | 2259 | 2301 | 2343 | 2385 | 2427 | 2468 | 2509 | 2550 | 2591 | 2632 | 2673 | 2714 | 2755 | 2796 | 2837 | |
| 10 | 1990 | 2033 | 2076 | 2119 | 2161 | 2203 | 2244 | 2286 | 2327 | 2368 | 2409 | 2449 | 2490 | 2530 | 2571 | 2611 | 2651 | 2692 | 2732 | 2773 | |
| 11 | 1941 | 1984 | 2026 | 2068 | 2109 | 2151 | 2192 | 2232 | 2273 | 2313 | 2353 | 2393 | 2433 | 2473 | 2513 | 2553 | 2593 | 2633 | 2673 | 2713 | |
| 12 | 1895 | 1937 | 1979 | 2020 | 2061 | 2102 | 2142 | 2182 | 2222 | 2262 | 2301 | 2341 | 2380 | 2419 | 2459 | 2498 | 2537 | 2577 | 2616 | 2656 | |
| 13 | 1854 | 1895 | 1936 | 1977 | 2017 | 2057 | 2097 | 2136 | 2175 | 2215 | 2254 | 2293 | 2332 | 2371 | 2409 | 2448 | 2487 | 2526 | 2565 | 2604 | |
| 14 | 1813 | 1853 | 1894 | 1934 | 1973 | 2013 | 2052 | 2091 | 2130 | 2168 | 2207 | 2245 | 2284 | 2322 | 2361 | 2399 | 2437 | 2476 | 2514 | 2553 | |
| 15 | 1774 | 1814 | 1854 | 1893 | 1932 | 1971 | 2010 | 2048 | 2087 | 2125 | 2163 | 2201 | 2239 | 2277 | 2315 | 2353 | 2390 | 2429 | 2467 | 2505 | |
| 16 | 1732 | 1772 | 1811 | 1850 | 1888 | 1927 | 1965 | 2002 | 2040 | 2078 | 2115 | 2153 | 2190 | 2228 | 2265 | 2303 | 2340 | 2378 | 2415 | 2453 | |
| 17 | 1696 | 1735 | 1773 | 1812 | 1850 | 1887 | 1925 | 1962 | 2000 | 2037 | 2074 | 2111 | 2148 | 2185 | 2222 | 2259 | 2296 | 2333 | 2370 | 2408 | |
| 18 | 1661 | 1699 | 1737 | 1775 | 1812 | 1850 | 1887 | 1924 | 1960 | 1997 | 2034 | 2070 | 2107 | 2143 | 2180 | 2217 | 2253 | 2290 | 2327 | 2364 | |
| 19 | 1628 | 1666 | 1703 | 1741 | 1778 | 1814 | 1851 | 1887 | 1924 | 1960 | 1996 | 2032 | 2069 | 2105 | 2141 | 2177 | 2213 | 2250 | 2286 | 2323 | |
| 20 | 1597 | 1635 | 1671 | 1708 | 1745 | 1781 | 1817 | 1853 | 1889 | 1925 | 1961 | 1997 | 2032 | 2068 | 2104 | 2140 | 2175 | 2211 | 2247 | 2284 | |
| 21 | 1567 | 1604 | 1640 | 1676 | 1712 | 1748 | 1784 | 1820 | 1855 | 1891 | 1926 | 1961 | 1997 | 2032 | 2067 | 2103 | 2138 | 2174 | 2210 | 2245 | |
| 22 | 1535 | 1572 | 1608 | 1643 | 1679 | 1714 | 1750 | 1785 | 1820 | 1855 | 1890 | 1925 | 1960 | 1995 | 2030 | 2065 | 2100 | 2135 | 2170 | 2206 | |
| 23 | 1504 | 1539 | 1575 | 1610 | 1645 | 1680 | 1715 | 1750 | 1784 | 1819 | 1854 | 1888 | 1923 | 1957 | 1992 | 2026 | 2061 | 2096 | 2131 | 2166 | |
| 24 | 1474 | 1509 | 1544 | 1579 | 1614 | 1648 | 1683 | 1717 | 1751 | 1785 | 1819 | 1853 | 1888 | 1922 | 1956 | 1990 | 2025 | 2059 | 2094 | 2128 | |
| 25 | 1446 | 1481 | 1515 | 1550 | 1584 | 1618 | 1652 | 1686 | 1720 | 1753 | 1787 | 1821 | 1855 | 1888 | 1922 | 1956 | 1990 | 2024 | 2059 | 2093 | |
| 26 | 1419 | 1453 | 1487 | 1521 | 1555 | 1588 | 1622 | 1655 | 1689 | 1722 | 1756 | 1789 | 1822 | 1856 | 1889 | 1923 | 1957 | 1990 | 2024 | 2058 | |
| 27 | 1393 | 1427 | 1461 | 1494 | 1527 | 1561 | 1594 | 1627 | 1660 | 1693 | 1726 | 1759 | 1792 | 1825 | 1858 | 1892 | 1925 | 1958 | 1992 | 2026 | |
| 28 | 1368 | 1401 | 1435 | 1468 | 1501 | 1534 | 1567 | 1599 | 1632 | 1665 | 1697 | 1730 | 1763 | 1795 | 1828 | 1861 | 1894 | 1927 | 1960 | 1994 | |
| 29 | 1345 | 1378 | 1411 | 1444 | 1477 | 1509 | 1542 | 1574 | 1606 | 1639 | 1671 | 1703 | 1736 | 1768 | 1801 | 1833 | 1866 | 1899 | 1932 | 1965 | |
| 30 | 1323 | 1355 | 1388 | 1420 | 1452 | 1485 | 1517 | 1549 | 1581 | 1613 | 1645 | 1677 | 1709 | 1741 | 1773 | 1806 | 1838 | 1871 | 1903 | 1936 | |
| 31 | 1301 | 1333 | 1366 | 1398 | 1430 | 1461 | 1493 | 1525 | 1557 | 1588 | 1620 | 1652 | 1684 | 1715 | 1747 | 1779 | 1811 | 1844 | 1876 | 1909 | |
| 32 | 1280 | 1312 | 1344 | 1376 | 1407 | 1439 | 1470 | 1502 | 1533 | 1565 | 1596 | 1627 | 1659 | 1690 | 1722 | 1754 | 1786 | 1817 | 1850 | 1882 | |
| 33 | 1260 | 1292 | 1324 | 1355 | 1386 | 1418 | 1449 | 1480 | 1511 | 1542 | 1573 | 1604 | 1635 | 1667 | 1698 | 1729 | 1761 | 1793 | 1825 | 1856 | |
| 34 | 1241 | 1273 | 1304 | 1335 | 1366 | 1397 | 1428 | 1458 | 1489 | 1520 | 1551 | 1582 | 1613 | 1644 | 1675 | 1706 | 1737 | 1769 | 1800 | 1832 | |
| 35 | 1223 | 1254 | 1285 | 1315 | 1346 | 1377 | 1407 | 1438 | 1468 | 1499 | 1529 | 1560 | 1591 | 1621 | 1652 | 1683 | 1714 | 1745 | 1777 | 1808 | |
| 36 | 1204 | 1235 | 1266 | 1296 | 1326 | 1357 | 1387 | 1417 | 1447 | 1478 | 1508 | 1538 | 1569 | 1599 | 1630 | 1660 | 1691 | 1722 | 1753 | 1784 | |
| 37 | 1186 | 1217 | 1247 | 1277 | 1307 | 1337 | 1367 | 1397 | 1427 | 1457 | 1487 | 1517 | 1547 | 1578 | 1608 | 1638 | 1669 | 1699 | 1730 | 1761 | |
| 38 | 1169 | 1199 | 1229 | 1258 | 1288 | 1318 | 1348 | 1377 | 1407 | 1437 | 1466 | 1496 | 1526 | 1556 | 1586 | 1616 | 1646 | 1677 | 1707 | 1738 | |
| 39 | 1152 | 1182 | 1211 | 1241 | 1270 | 1300 | 1329 | 1359 | 1388 | 1417 | 1447 | 1476 | 1506 | 1536 | 1566 | 1595 | 1625 | 1656 | 1686 | 1716 | |
| 40 | 1135 | 1165 | 1194 | 1223 | 1252 | 1282 | 1311 | 1340 | 1369 | 1398 | 1428 | 1457 | 1486 | 1516 | 1545 | 1575 | 1604 | 1634 | 1664 | 1694 | |

| Temp. [°C] | Odczytł na Karacie [cm ³] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 |
| 5 | 3161 | 3205 | 3248 | 3292 | 3336 | 3380 | 3425 | 3470 | 3515 | 3560 | 3606 | 3652 | 3698 | 3745 | 3793 | 3841 | 3889 | 3938 | 3988 | 4038 | 4089 |
| 6 | 3090 | 3133 | 3177 | 3220 | 3263 | 3307 | 3351 | 3395 | 3440 | 3485 | 3530 | 3575 | 3621 | 3668 | 3715 | 3762 | 3810 | 3859 | 3908 | 3958 | 4008 |
| 7 | 3020 | 3063 | 3105 | 3148 | 3191 | 3234 | 3278 | 3321 | 3365 | 3410 | 3454 | 3499 | 3545 | 3591 | 3637 | 3684 | 3731 | 3779 | 3828 | 3877 | 3927 |
| 8 | 2947 | 2989 | 3031 | 3073 | 3115 | 3158 | 3201 | 3244 | 3287 | 3331 | 3375 | 3420 | 3464 | 3510 | 3556 | 3602 | 3649 | 3696 | 3744 | 3793 | 3842 |
| 9 | 2879 | 2920 | 2962 | 3003 | 3045 | 3087 | 3129 | 3172 | 3215 | 3258 | 3302 | 3346 | 3390 | 3435 | 3480 | 3526 | 3572 | 3619 | 3667 | 3715 | 3764 |
| 10 | 2814 | 2854 | 2895 | 2937 | 2978 | 3019 | 3061 | 3103 | 3146 | 3189 | 3232 | 3275 | 3319 | 3363 | 3408 | 3453 | 3499 | 3545 | 3592 | 3640 | 3688 |
| 11 | 2753 | 2793 | 2834 | 2874 | 2915 | 2956 | 2998 | 3039 | 3081 | 3123 | 3166 | 3209 | 3252 | 3296 | 3340 | 3385 | 3430 | 3476 | 3523 | 3570 | 3617 |
| 12 | 2696 | 2735 | 2775 | 2816 | 2856 | 2897 | 2937 | 2979 | 3020 | 3062 | 3104 | 3147 | 3189 | 3233 | 3277 | 3321 | 3366 | 3411 | 3457 | 3504 | 3551 |
| 13 | 2643 | 2683 | 2722 | 2762 | 2802 | 2842 | 2883 | 2923 | 2964 | 3006 | 3047 | 3090 | 3132 | 3175 | 3218 | 3262 | 3306 | 3351 | 3397 | 3443 | 3490 |
| 14 | 2592 | 2631 | 2670 | 2709 | 2749 | 2789 | 2829 | 2869 | 2909 | 2950 | 2992 | 3033 | 3075 | 3118 | 3161 | 3204 | 3248 | 3292 | 3337 | 3383 | 3429 |
| 15 | 2543 | 2582 | 2620 | 2659 | 2698 | 2738 | 2777 | 2817 | 2857 | 2898 | 2939 | 2980 | 3022 | 3064 | 3106 | 3149 | 3193 | 3237 | 3281 | 3326 | 3372 |
| 16 | 2491 | 2529 | 2567 | 2606 | 2644 | 2683 | 2722 | 2762 | 2802 | 2842 | 2882 | 2923 | 2964 | 3006 | 3048 | 3090 | 3133 | 3177 | 3221 | 3265 | 3311 |
| 17 | 2445 | 2483 | 2521 | 2559 | 2597 | 2635 | 2674 | 2713 | 2753 | 2792 | 2832 | 2873 | 2913 | 2955 | 2996 | 3038 | 3081 | 3124 | 3168 | 3212 | 3257 |
| 18 | 2401 | 2438 | 2476 | 2513 | 2551 | 2589 | 2628 | 2666 | 2705 | 2744 | 2784 | 2824 | 2864 | 2905 | 2946 | 2988 | 3030 | 3073 | 3116 | 3160 | 3204 |
| 19 | 2359 | 2396 | 2433 | 2471 | 2508 | 2546 | 2584 | 2622 | 2661 | 2700 | 2739 | 2778 | 2818 | 2859 | 2900 | 2941 | 2983 | 3025 | 3068 | 3111 | 3155 |
| 20 | 2320 | 2357 | 2393 | 2430 | 2467 | 2505 | 2542 | 2580 | 2618 | 2657 | 2696 | 2735 | 2775 | 2815 | 2855 | 2896 | 2938 | 2979 | 3022 | 3065 | 3108 |
| 21 | 2281 | 2318 | 2354 | 2390 | 2427 | 2464 | 2502 | 2539 | 2577 | 2615 | 2654 | 2693 | 2732 | 2772 | 2812 | 2852 | 2893 | 2935 | 2977 | 3019 | 3062 |
| 22 | 2241 | 2277 | 2313 | 2349 | 2386 | 2422 | 2459 | 2496 | 2534 | 2572 | 2610 | 2648 | 2687 | 2727 | 2766 | 2807 | 2847 | 2888 | 2930 | 2972 | 3015 |
| 23 | 2201 | 2237 | 2272 | 2308 | 2344 | 2380 | 2417 | 2454 | 2491 | 2528 | 2566 | 2604 | 2643 | 2682 | 2721 | 2761 | 2801 | 2842 | 2883 | 2925 | 2967 |
| 24 | 2163 | 2198 | 2234 | 2269 | 2305 | 2341 | 2377 | 2413 | 2450 | 2487 | 2525 | 2562 | 2601 | 2639 | 2678 | 2718 | 2757 | 2798 | 2839 | 2880 | 2922 |
| 25 | 2128 | 2162 | 2197 | 2232 | 2268 | 2303 | 2339 | 2375 | 2412 | 2448 | 2486 | 2523 | 2561 | 2599 | 2638 | 2677 | 2716 | 2756 | 2796 | 2837 | 2879 |
| 26 | 2092 | 2127 | 2161 | 2196 | 2231 | 2267 | 2302 | 2338 | 2374 | 2410 | 2447 | 2484 | 2522 | 2559 | 2598 | 2636 | 2676 | 2715 | 2755 | 2796 | 2837 |
| 27 | 2060 | 2094 | 2128 | 2162 | 2197 | 2232 | 2267 | 2303 | 2339 | 2375 | 2411 | 2448 | 2485 | 2522 | 2560 | 2599 | 2637 | 2677 | 2716 | 2757 | 2797 |
| 28 | 2027 | 2061 | 2095 | 2129 | 2164 | 2198 | 2233 | 2268 | 2304 | 2340 | 2376 | 2412 | 2449 | 2486 | 2524 | 2562 | 2600 | 2639 | 2678 | 2718 | 2759 |
| 29 | 1998 | 2032 | 2065 | 2099 | 2133 | 2168 | 2202 | 2237 | 2272 | 2308 | 2344 | 2380 | 2416 | 2453 | 2490 | 2528 | 2566 | 2605 | 2644 | 2683 | 2723 |
| 30 | 1969 | 2002 | 2036 | 2069 | 2103 | 2137 | 2171 | 2206 | 2241 | 2278 | 2314 | 2349 | 2383 | 2420 | 2457 | 2494 | 2532 | 2570 | 2609 | 2648 | 2688 |
| 31 | 1941 | 1974 | 2007 | 2040 | 2074 | 2108 | 2142 | 2176 | 2211 | 2246 | 2281 | 2316 | 2352 | 2388 | 2425 | 2462 | 2500 | 2538 | 2576 | 2615 | 2654 |
| 32 | 1914 | 1947 | 1980 | 2013 | 2046 | 2079 | 2113 | 2147 | 2181 | 2216 | 2251 | 2286 | 2322 | 2358 | 2394 | 2431 | 2468 | 2506 | 2544 | 2582 | 2622 |
| 33 | 1889 | 1921 | 1953 | 1986 | 2019 | 2052 | 2086 | 2120 | 2154 | 2188 | 2223 | 2258 | 2293 | 2329 | 2365 | 2401 | 2438 | 2475 | 2513 | 2552 | 2590 |
| 34 | 1864 | 1896 | 1928 | 1961 | 1993 | 2026 | 2059 | 2093 | 2127 | 2161 | 2195 | 2230 | 2265 | 2300 | 2336 | 2372 | 2409 | 2446 | 2484 | 2522 | 2560 |
| 35 | 1840 | 1871 | 1903 | 1936 | 1968 | 2001 | 2034 | 2067 | 2101 | 2134 | 2168 | 2203 | 2238 | 2273 | 2308 | 2344 | 2381 | 2417 | 2455 | 2492 | 2531 |
| 36 | 1816 | 1847 | 1879 | 1911 | 1943 | 1975 | 2008 | 2041 | 2074 | 2108 | 2142 | 2176 | 2210 | 2245 | 2281 | 2316 | 2352 | 2389 | 2426 | 2463 | 2501 |
| 37 | 1792 | 1823 | 1855 | 1887 | 1919 | 1951 | 1983 | 2016 | 2049 | 2082 | 2116 | 2150 | 2184 | 2219 | 2254 | 2289 | 2325 | 2361 | 2398 | 2435 | 2473 |
| 38 | 1769 | 1800 | 1831 | 1863 | 1894 | 1926 | 1958 | 1991 | 2024 | 2057 | 2090 | 2124 | 2158 | 2192 | 2227 | 2262 | 2297 | 2333 | 2370 | 2407 | 2444 |
| 39 | 1747 | 1778 | 1809 | 1840 | 1871 | 1903 | 1935 | 1967 | 2000 | 2032 | 2066 | 2099 | 2133 | 2167 | 2201 | 2236 | 2271 | 2307 | 2343 | 2380 | 2417 |
| 40 | 1725 | 1756 | 1786 | 1817 | 1848 | 1880 | 1912 | 1944 | 1976 | 2008 | 2041 | 2074 | 2108 | 2142 | 2176 | 2211 | 2246 | 2281 | 2317 | 2353 | 2390 |

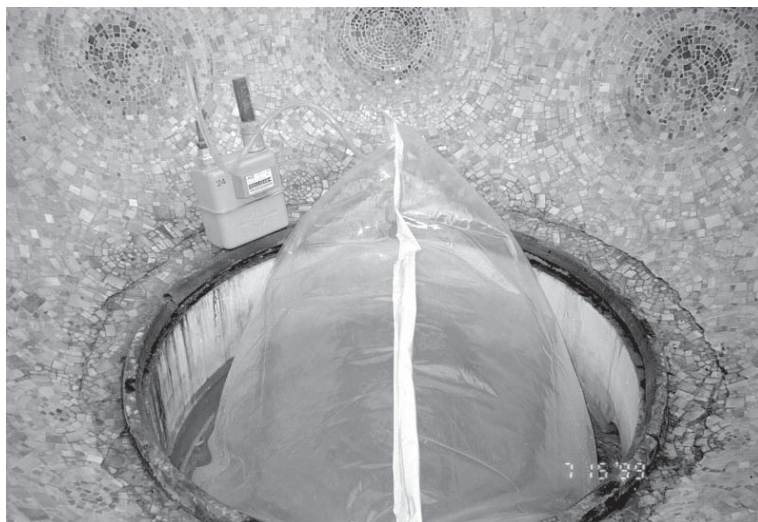
8.2. METODYKA POBORU PRÓBEK GAZU DO BADAŃ CHEMICZNYCH

8.2.1. Uwagi ogólne

Do oceny jakości dwutlenku węgla towarzyszącego wodom leczniczym pobierane są zazwyczaj próbki gazu spontanicznie wydzielającego się z wody w separatorze, przy ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego. Zawartość domieszek obniżających jakość CO_2 zależy od stałych podziału między fazą wodną i gazową. Dotyczy to szczególnie gazów silnie rozpuszczalnych w wodzie, jak np. H_2S . Dlatego gaz powinien być pobierany w takich warunkach, w jakich jest lub będzie prowadzona eksploatacja dwutlenku węgla.

Próbki gazów do analizy powinny być pobierane bez styczności z atmosferą do gazowych pipet szklanych. Pipetę podłącza się on-line do kurka probierczego na wylocie z separatora lub na rurociągu odprowadzającym gaz.

Przy próbnej eksploatacji odwiertów o wykładniku gazowym poniżej $20 \text{ m}_n^3/\text{m}^3$ można jako separatora użyć przenośnego zbiornika wykonanego ze szczelnej beczki metalowej. Możliwe jest także użycie prostego separatora szklanego typu Webre (patrz opis poniżej). Dla źródeł wody leczniczej nie posiadających separatora można ocenić wykładnik gazowy i pobrać próbkę gazu przez ujęcie go prowizorycznym opakowaniem plastikowym zainstalowanym w ten sposób, aby ujmując wydzielający się gaz nie zaburzyć reżimu wypływu wody. Przykład takiej konstrukcji pokazano dla źródła Zdrój Główny w Krynicy (rys. 8.7); próbkę gazu pobiera się z rurki odprowadzającej gaz do gazomierza (Ciężkowski i in., 1999a).



Rys. 8.7. Pomiar wykładnika gazowego i pobór próbek gazów spontanicznie wydzielających się ze źródła Zdrój Główny w Krynicy Zdroju za pomocą namiotu foliowego (15.07.1999 r.; fot. Stanisław Witeczak).

Sposób poboru gazu zależy od tego czy są w nim domieszki gazów kwaśnych (jak np. H_2S), które utrudniają oznaczenie metodą chromatograficzną ze względu na swą agresywność i reaktywność. W przypadku ich obecności pobiera się próbkę gazu do pojemnika zawierającego roztwór sorbujący gazy kwaśne.

8.2.2. Pobór próbek gazu z separatora lub rurociągu odprowadzającego gaz

Sposób postępowania przy poborze próbek gazu bez dużej ilości składników kwaśnych polega na podłączeniu pipety gazowej wężykiem do kurka probierczego na wylocie z separatora lub na rurociągu odprowadzającym gaz.

Pipetę przepłukuje się kilkakrotnie przepuszczając gaz przy niewielkim nadciśnieniu. Pipetę utrzymuje się lekko nachyloną w górę aby cięższy od powietrza dwutlenek węgla łatwo wypierał lżejsze powietrze. Po przepłukaniu pipetę zamyka się najpierw odcinając odpływ, a następnie dopływ gazu.

Sposób postępowania przy poborze próbek gazu przy obecności składników kwaśnych (np. H_2S) polega na poborze próbki gazu do pojemnika zawierającego roztwór sorbujący gazy kwaśne. Sposób postępowania jest następujący:

1. Do kurka probierczego separatora lub rurociągu podłączyć wylot gazu do specjalnego próżniowego próbnika gazowego *SGI* o objętości 250 do 300 ml, unikając kontaktu z powietrzem.

2. Powoli otworzyć kran próbnika próżniowego *SGI*, co spowoduje zasysanie gazu z separatora (rurociągu).

3. Po zakończeniu pobierania próbki i wyrównaniu ciśnień w próbniku należy zamknąć zawór próbnika *SGI*.

Próżniowy próbnik gazowy jest pojemnikiem wyposażonym w jeden teflonowy kran próżniowy.

Do próbnika wprowadza się w laboratorium roztwór sorbujący gazy kwaśne. Jest to najczęściej roztwór ługu sodowego ($NaOH$ 5M, pozbawiony CO_2). Zazwyczaj wystarczy 50 ml roztworu. Po wprowadzeniu $NaOH$, pompą próżniową usuwa się z próbnika powietrze, zamyka kran i w takiej formie używa się do poboru próbek w terenie. W takim próbniku w fazie gazowej pozostają gazy nie kwaśne, które są analizowane metodami chromatografii gazowej. Gazy kwaśne (jak CO_2 , H_2S), zasorbowane przez ług sodowy, analizowane są mokrymi metodami analitycznymi.

(Przygotowanie $NaOH$ wolnego od CO_2 : Rozpuścić 200 g $NaOH$ w 400 ml świeżo dejonizowanej wody. Zostawić pod przykryciem w celu ostygnięcia i ewentualnego opadnięcia osadu węglanu sodowego. Ilościowo przenieść do kolby miarowej 1 dm³ i dopełnić świeżo dejonizowaną wodą do kreski. Nicholson, 1993)

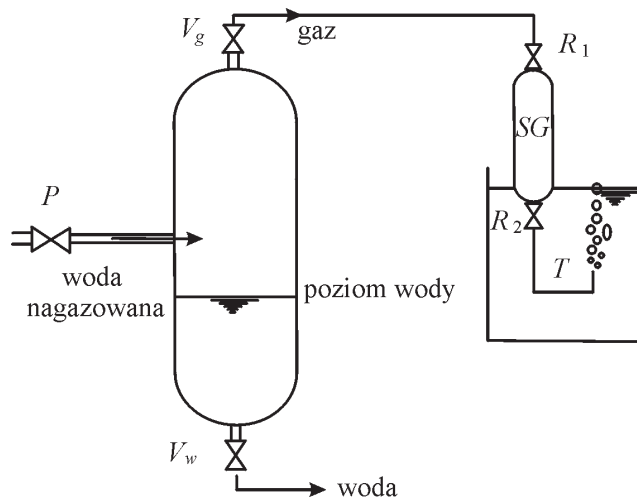
Transport próbek gazu: dla uniknięcia kontaminacji próbek gazu powietrzem najważniejsza jest szczelność zaworów w pipecie gazowej oraz unikanie zmian temperatury. Najlepiej transportować pipety w osłonie ze styropianu dopasowanej do kształtu pipety.

Uwaga: przy pracy z wodami mineralnymi o wysokiej temperaturze należy pamiętać o posiadaniu grubych gumowych rękawic umożliwiających bezpieczne łączenie rurek i operowanie elementami separatora z możliwością styku rąk z gorącą wodą.

8.2.3. Pobór próbek gazu z separatora typu Webre

Jak podano wyżej w odwiertach nie posiadających zainstalowanego separatora możliwe jest użycie prostego separatora szklanego typu Webre, jeśli wykładnik gazowy nie przekracza $20 \text{ m}_n^3/\text{m}^3$.

Degazator przedstawiony na rys. 8.8 jest normalnym separatorem laboratoryjnym wykonanym ze szkła Pyrex, o objętości 2 do 3 litrów. Służy do separacji gazu od wody i do poboru próbek bez kontaminacji powietrzem. Wyposażony jest w rurkę do podłączenia dopływu badanej wody i krany dwu wypływów dla fazy gazowej i wodnej (V_w i V_g). Kranami reguluje się wypływ gazu i wody tak, aby utrzymać zwierciadło wody w separatorze na stałym poziomie.



Rys. 8.8. Schemat separatora szklanego typu Webre do poboru próbek gazu z wód oraz pomiaru wykładnika gazowego (objaśnienia w tekście).

Sposób postępowania przy poborze próbek gazu bez zawartości składników kwaśnych (np. H_2S) polega na poborze próbki gazu całkowitego bez użycia roztworu sorbującego gazy kwaśne. Sposób postępowania jest następujący:

1. Przygotować separator łącząc jego otwarte wypływy odpowiednio:

- odpływ V_w rurką silikonową (np. butyl rubber) do poboru próbek wody,
- odpływ V_g rurką silikonową z pipetą (przeważnie 250 ml) do poboru próbek gazu SG przez kranik teflonowy R_1 . Pipeta powinna być wyposażona w dwa kraniki teflonowe (R_1 i R_2). Do drugiego kranika pipety R_2 należy dołączyć wąż silikonowy T . W czasie późniejszej pracy separatora wąż ten T powinien być utrzymywany pod wodą (najlepiej w pojemniku z badaną wodą) aby stworzyć pewność, że próbka gazu w pipecie SG nie zostanie zakontaminowana powietrzem. Taki układ pozwala także na pomiar ilości wydzielającego się gazu metodą objętościową.

2. Do zaworu doprowadzającego badaną wodę z rurociągu podłączyć szczelnie rurkę silikonową, otworzyć lekko zawór P i przepłukać rurkę badaną wodą zwracając uwagę na usunięcie z niej powietrza. (Uwaga: na rurce doprowadzającej dobrze jest zainsta-

łować trójnik umożliwiający dodatkowe odprowadzenie wody w czasie montażu i regulacji degazatora).

3. Połączyć rurkę silikonową doprowadzającą wodę z separatora. Separator przygotowany zgodnie z punktem 1 (otwarte zawory V_w , V_g oraz R_1 i R_2). Otworzyć lekko zawór P i wypełnić cały układ badaną wodą, tak regulując jej napływ, aby całkowicie usunęła powietrze ze wszystkich elementów separatora, wężyków i pipety gazowej SG .

4. Uregulować przepływ zaworami V_w i V_g tak aby utrzymać poziom wody w separatorze na stałym poziomie. Wężyk T należy utrzymywać pod wodą (o ile możliwości na stałym poziomie), aby uniknąć zakontaminowania próbki powietrzem.

Utrzymywanie poziomu wody w separatorze wymaga odprowadzenia wody w ilości proporcjonalnej do wykładnika gazowego.

5. Po uznaniu sytuacji za ustaloną odczekać na kilkukrotną wymianę gazu w pipeline gazowej SG , po czym zamknąć zawór R_2 od strony wypływu, a po chwili zawór R_1 od strony separatora.

Sposób postępowania przy poborze próbek gazu przy obecności składników kwaśnych (np. H_2S) polega na poborze próbki gazu do pojemnika zawierającego roztwór sorbujący gazy kwaśne. Sposób postępowania jest podobny do podanego wyżej w punkcie 8.2.2:

1. Do separatora przygotowanego jak wyżej, po zakończeniu opróbowania podłączyć wylot gazu do specjalnego próżniowego próbnika gazowego SGI o objętości 250 do 300 ml unikając kontaktu z powietrzem.

2. Powoli otworzyć kran próbnika próżniowego SGI , co spowoduje zasysanie gazu z separatora.

3. W czasie zasysania próbki krany V_w i V_g należy tak regulować, aby poziom wody w separatorze był jak na rys. 8.8.

4. Po zakończeniu pobierania próbki i wyrównaniu ciśnień w separatorze i próbniku należy zamknąć zawór próbnika SGI .

Transport próbek gazu: zasady jak w punkcie 8.2.2.

8.3. ZAKRES ANALIZ CHEMICZNYCH GAZU

Próbki gazowe można podzielić na dwa rodzaje:

– gazy nie zawierające składników kwaśnych (np. H_2S) i/lub występujące w fazie gazowej w pojemnikach pobranych z pochłanianiem gazów kwaśnych (pkt 8.2.3). Gazy te (np. Ar, CH_4 , CO, H_2 , He, N_2 , O_2) są oznaczane metodami chromatografii gazowej.

– gazy kwaśne zasorbowane przez wodorotlenek sodowy (np. H_2S , CO_2), które są zazwyczaj oznaczane metodami mokrej analizy chemicznej.

Oznaczenia chromatograficzne zależą od konkretnej aparatury stosowanej do analizy. Przykładowo: CH_4 , He, H_2 , N_2 i O_2 mogą być rozdzielane na 4,0 m kolumnie wypełnionej sitem molekularnym 5A w temperaturze 30 °C z argonem jako gazem nośnym o przepływie 20 cm^3/min . Detektor ciepłoprzewodnościowy daje wysoką czułość dla He i H_2 , natomiast ma mniejszą czułość dla innych gazów.

Ar, CH_4 , CO, N_2 mogą być rozdzielane na 1,5 m kolumnie z sitem molekularnym 5A w 80 °C, następnie z konwersją O_2 do wody w 0,5 m kolumnie MS5 A w 220 °C z

wodorem jako gazem nośnym o przepływie 20 cm³/min. Separacja Ar i O₂ jest w tym systemie niepotrzebna. Detektor ciepłoprzewodnościowy jest dla tych gazów wystarczająco czuły.

Przykładowy sposób prezentacji wyników analizy składu gazowego uzyskanego metodą chromatograficzną przedstawiono na rys. 8.9 dla gazów wydzielających się z odwiertu Zuber I w Krynicy Zdroju.

Mokre oznaczenia chemiczne prowadzone są dokładnie według tej samej metodyki, jak przy oznaczeniu składników kwaśnych w wodach. Np. do oznaczenia zawartości siarkowodoru (H₂S) używa się odczynników: 0,01N roztwór jodu, 1M roztwór kwasu siarkowego, 0,01N roztwór tiosiarczynu i roztwór skrobi jako wskaźnika. Oznaczenie przebiega według schematu: odpipetuj 10 cm³ roztworu jodu do kolby stożkowej, dodaj 10 cm³ 1M kwasu siarkowego. Wymieszaj i dodaj odpowiednią objętość roztworu NaOH z pochłoniętym H₂S (zwykle 5-10 cm³ = V_a). Miareczkuj szybko roztworem tiosiarczynu z dodatkiem wskaźnika skrobiowego. Objętość zużytego tiosiarczynu zanotuj V_{ti0}. Przeprowadź równoległe oznaczenie próbki zerowej bez dodatku roztworu z H₂S (V_{ti0-0}). Ilość jodu zużytego przez H₂S jest równa (V_{ti0-0} - V_{ti0}).

*Obliczenie stężenia H₂S w milimolach: 100 moli roztworu = 900 (V_{ti0-0} - V_{ti0}) (N_{ti0}/V_a).
Gdzie N_{ti0} to normalność roztworu tiosiarczynu, a V_a objętość próbki roztworu pochłaniającego [cm³]. Zawartość H₂S przelicza się następnie na objętość fazy gazowej w pipecie z próbka.*

Dodatkowo przedstawiono jeszcze o z n a c z a n i e s i a r k o w o d o r u w d w u t l e n k u w ę g l a.

Zawartość siarkowodoru w naturalnym dwutlenku węgla stanowi czynnik niekorzystnie wpływający na jakość wykorzystywanego gazu, co wymaga szczegółowego rozpoznania jego zawartości, a w przypadku obecności H₂S, odpowiedniej technologii odsiarczania gazu. Z tego powodu zwrócono szczególną uwagę na wykrywanie i oznaczenie siarkowodoru w gazie przedstawiając bardziej szczegółowe przepisy.

Jakościowe stwierdzanie obecności siarkowodoru

Wykrywanie jakościowe siarkowodoru jest możliwe kilkoma sposobami:

- za pomocą roztworu octanu kadmu. Przy małych ilościach otrzymuje się żółty osad lub żółte zabarwienie roztworu,
- za pomocą alkalicznego roztworu octanu ołowiu. Otrzymuje się brunatne zabarwienie roztworu,
- za pomocą nitroprusydku sodu. Otrzymuje się różowawe zabarwienie roztworu.

Ilościowe oznaczanie siarkowodoru

Do ilościowego oznaczania H₂S stosuje się następujące metody:

a) absorpcji objętościowej (przy dużych stężeniach H₂S w badanym gazie) za pomocą nasyconego roztworu siarczynu miedzi lub dwutlenku manganu z kwasem fosforowym w pipecie Hempla.

b) wagowa (w przypadku małych zawartości H₂S) za pomocą następujących odczynników:

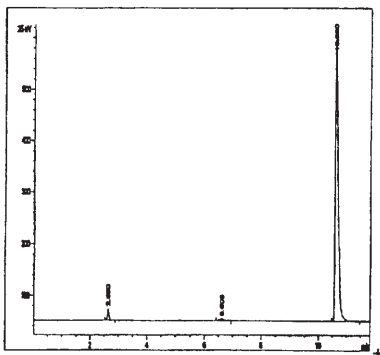
- siarczynu miedzi,
- azotanu ołowiu,
- wodorotlenku sodu.

Kraków, dn. 02.10.1999 rok

ANALIZA GAZUKopalnia: **Uzdrowisko Krynica – Żegiestów S.A., Uzdrowiskowy Zakład Górnicy**Odwiert lub miejsce pobrania: **ZUBER I**Data pobrania próbki: **1 października 1999**Sposób pobrania próbki: **próbka pobrana do pipety szklanej z gazociągu za separatorem**Próbkę pobrał: **Rafał Smulski**Data przeprowadzenia analizy: **2 października 1999**Aparatura analityczna: **chromatograf gazowy Hewlett-Packard 6890 Series z detektorem ciepłno-przewodnościowym (TCD) i kolumną kapilarną Carboxen 1010 PLOT**

Wyniki analizy:

| Lp. | Czas retencji [min] | Powierz. pod pikiem [25 $\mu\text{V}^2\text{s}$] | Współczynnik odpowiedzi | % obj. | Składnik gazu |
|-----|---------------------|---|-------------------------|--------|-----------------|
| 1. | 2.650 | 86.91479 | 2.93150e-2 | 2.295 | Azot |
| 2. | 6.608 | 38.19542 | 3.94070e-2 | 1.356 | Metan |
| 3. | 10.590 | 4130.53516 | 2.58890e-2 | 96.349 | Dwutlenek węgla |
| | | | | | |
| | | | | | |



| Składnik gazu | % obj. | g/m^3_n |
|------------------------|---------|------------------|
| CH_4 | 1.356 | 9.729 |
| C_2H_6 | - | - |
| CO_2 | 96.349 | 1904.627 |
| O_2 | - | - |
| N_2 | 2.295 | 28.701 |
| CO | - | - |
| H_2S | śląd* | - |
| Razem | 100.000 | 1943.057 |

* zawartość H_2S oznaczono metodą miareczkową i wyniosła ona 14.04 mg/m^3_n Gęstość gazu bezwzględna: **1.943 kg/m^3_n** Gęstość gazu względem powietrza: **1.504**

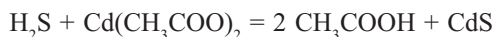
Analizę wykonał: mgr inż. Rafał Smulski

Rys. 8.9. Przykładowy sposób prezentacji wyników analizy składu gazowego dla gazów wydzielających się z odwiertu Zuber I w Krynicy (wg Ciężkowskiego i in., 1999a).

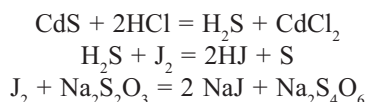
c) **miareczkowa** (dla stężenia H_2S poniżej 1% objętościowego) przy użyciu następujących odczynników:

- roztworu jodu,
- amoniakalnego roztworu octanu cynku,
- kwaśnego roztworu octanu kadmu.

Do miareczkowania stosuje się tzw. roztwory gazonormalne (gn). Stężenie tych roztworów jest tak dobrane, że 1 cm^3 roztworu odpowiada 1 cm^3 reagującego z nim gazu w warunkach normalnych. Przykładowo, oznaczenie H_2S za pomocą kwaśnego roztworu octanu kadmu, prowadzone jest w aparacie dziesięciokulkowym lub w płuczce Cera, według reakcji:



Powstały osad siarczku kadmu rozтворя się w laboratorium stężonym HCl i powstały H_2S oznacza jodometrycznie według reakcji:



Miareczkowanie $0,1\text{gn}$ roztworem $Na_2S_2O_3$ prowadzi się w obecności skrobi jako wskaźnika, aż do odbarwienia brunatnego roztworu. Zawartość H_2S w gazie oblicza się ze wzoru:

$$x_{H_2S} = \frac{(V_{J_2} - V_{Na_2S_2O_3}) \cdot 1,7 \cdot 10^3}{V_n} \quad [g/m_n^3]$$

w którym:

V_{J_2} – ilość [cm^3] $0,1\text{gn}$ roztworu jodu wprowadzona do środowiska reakcji,

$V_{Na_2S_2O_3}$ – ilość [cm^3] $0,1\text{gn}$ roztworu tiosiarcznanu sodu zużyta na odmiareczkowanie nadmiaru jodu, przeliczona na warunki normalne [cm_n^3],

V_n – objętość gazu sprowadzona do warunków normalnych.

Ponieważ jest to metoda oznaczenia najczęściej wykorzystywana, zilustrowano ją następującym przykładem.

Przez płuczkę z octanem kadmu przepuszczono $V_1 = 641\text{ dm}^3$ gazu. Temperatura w czasie pomiaru wynosiła $+7^\circ\text{C}$, ciśnienie barometryczne $P_k = 980\text{hPa}$. Do analizy użyto 40 cm^3 $0,1\text{gn}$ roztworu jodu oraz 35 cm^3 $0,1\text{gn}$ roztworu tiosiarcznanu sodu na odmiareczkowanie nadmiaru jodu.

Objętość gazu do warunków normalnych obliczono za pomocą równania redukcyjnego (6.32):

$$V_n = \frac{T_n}{P_n} \cdot V_1 \frac{P_b}{T_1} = 641 \frac{273,15 \cdot 0,98}{1,01325 \cdot 280,15} = 604,5\text{ dm}_n^3$$

czyli

$$X_{H_2S} = \frac{(40 - 35) \cdot 1,7 \cdot 10^{-3}}{605400} = 0,014\text{ g/m}_n^3.$$

d) **kolorymetryczna** do oznaczania bardzo małych stężeń H_2S (rzędu setnych i tysięcznych części procentu objętościowego). W metodzie tej wykorzystuje się barwne reakcje z takimi odczynnikami jak w metodzie jakościowej wykrywania siarkowodoru.

e) **interferometryczna** do oznaczania śladowych ilości H_2S . Wykonanie oznaczenia polega na porównaniu zdolności załamania światła gazu badanego z gazem oczyszczonym z H_2S , po uprzedniej kalibracji urządzenia za pomocą gazu o znanej zawartości H_2S .

f) **chromatograficzna**, np. za pomocą chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-fotometrycznym (Flame Photometric Detector – FPD). Szczegółowy sposób postępowania zależy od typu przyrządu.

8.4. METODYKA I ZAKRES ANALIZ IZOTOPOWYCH

W Polsce istnieją jedynie cztery laboratoria mogące wykonywać analizy izotopowe CO_2 :

– Katedra Fizyki Środowiska Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie,

– Zakład Surowców Energetycznych Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie,

– Pracownia Spektrometrii Mas Wydziału Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie,

– Pracownia Izotopów Stabilnych Instytutu Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Pobieranie próbek gazu dla analiz izotopowych nie jest znormalizowane, a więc między laboratoriami mogą istnieć drobne różnice w metodyce poboru prób i w stosowanym sprzęcie. Reprezentatywny pobór próbek gazu z wody wymaga pewnego doświadczenia i wyspecjalizowanego sprzętu. Z tego względu zaleca się aby pobór próbek był dokonywany przez przedstawicieli laboratorium w którym mają być wykonywane analizy. Analizy składu izotopowego gazów szlachetnych zawartych w CO_2 i towarzyszącej wodzie nie są wykonywane w Polsce.

Metodyka poboru prób uzależniona jest od postaci w jakiej występuje CO_2 .

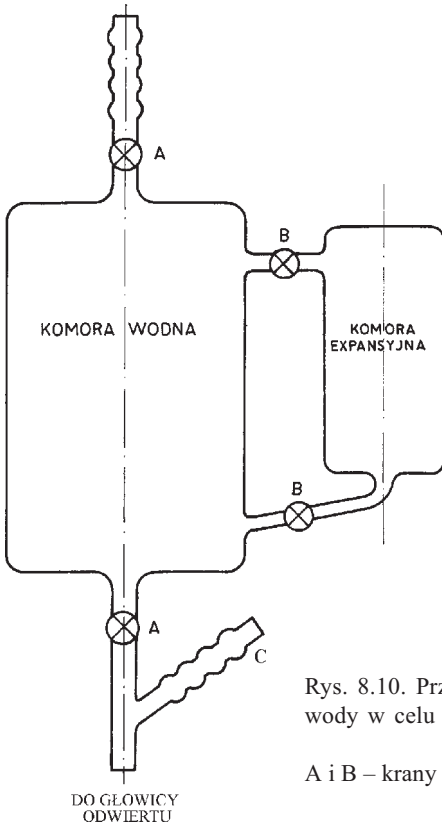
a) W przypadku odwiertów gazowych próbę można pobrać z zaworu wylotowego do gumowego balonu i natychmiast wpuścić ją do odpompowanego uprzednio naczynia pyreksowego z zaworem teflonowym. Metoda taka skutecznie redukuje ciśnienie wyjściowe gazu, a krótki czas przebywania próby w balonie eliminuje możliwość wystąpienia frakcjonowania izotopowego w wyniku dyfuzji gazu przez ścianki. Nie jest wskazane stosowanie wysokociśnieniowych pojemników stalowych.

b) Nieco inaczej należy pobierać próby z nie ujętych suchych ekshalacji lub w przypadku gazu wydostającego się ze złoża w postaci baniek poprzez warstwę wody. Najwygodniej jest przykryć miejsce wydobywania się gazu odpowiednio dużym lejkiem o szerokiej szyjce z nałożoną na nią elastyczną końcówką i pozwolić na swobodny przedmuch lejka. Dwutlenek węgla, jako cięższy, będzie stopniowo wypierał spod lejka powietrze. Po dostatecznie długim czasie, zależnym od strumienia wydobywającego się gazu i rozmiarów lejka, należy dołączyć do elastycznej końcówki uprzednio odpompowane naczynio pyreksowe z zaworem teflonowym i pobrać próbę przez zasanie gazu.

c) W najczęściej spotykanych przypadkach dwutlenek węgla towarzyszy wydobywającej się wodzie. W odwiertach pracujących impulsowo mamy do czynienia z kolejno po sobie następującą sekwencją faz. Na wylocie pojawia się tylko gaz, następnie mieszanina wody i gazu, znów tylko gaz itd. W takich przypadkach próbę gazu można pobrać w sposób analogiczny jak na odwiertach gazowych. Niemniej jednak może ona nie być reprezentatywna pod względem składu izotopowego, gdyż najczęściej zawiera znaczne ilości CO_2 odgazowanego z wody w strefie przyotworowej lub wręcz w rurkach wydobywczych. W takim przypadku CO_2 ulega frakcjonowaniu kinetycznemu. Zaleca się

zatem równoległe pobranie próby wodno-gazowej dla określenia składu izotopowego całkowitego węgla rozpuszczonego w wodzie.

Do tego celu należy użyć dwukomorowego pojemnika pyreksowego (przezroczystość ścian jest istotnym elementem) z zaworami teflonowymi. Pojemnik taki składa się z dwóch komór (rys. 8.10). Jedna z komór o pojemności ok. 1 dm^3 jest napełniana wodą w systemie przelewowym a druga komora o pojemności ok. $0,5 \text{ dm}^3$ podłączona jest boczniowo do komory pierwszej i jest komorą ekspansyjną, odpompowaną przed poborem próby. Po ustaleniu się przepływu w komorze wodnej, należy zamknąć dopływ i odpływ komory z wodą i otworzyć połączenie tej komory z komorą ekspansyjną. Stwarza to dodatkową, wolną objętość dla pobranej próby i zapobiega uszkodze-



Rys. 8.10. Przykładowy schemat pojemnika do poboru próbek wody w celu oznaczenia składu izotopowego całkowitego rozpuszczonego węgla.

A i B – krany teflonowe; C – zawór bezpieczeństwa (rurka z silikonowym korkiem).

niu pojemnika w czasie transportu w wyższej temperaturze (co ma szczególnie znaczenie w miesiącach letnich). Równocześnie, w miejscu poboru próby należy wykonać standardowe pomiary fizykochemiczne określające temperaturę wody, odczyn pH, Eh, stężenie rozpuszczonego CO_2 (np. aparatem Karat), oraz stężenie jonów wodorowęglanowych (poprzez miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu solnego w obecności oranżu metylowego). Jeśli to możliwe, należy pobrać próbę wody do laboratoryjnego określenia stężenia głównych kationów (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) i obecnych w znaczących ilościach anionów (np. chlorków, siarczanów). Wszystkie te analizy pozwalają na określenie stanu nierównowagi chemicznej w układzie węglanowym, występującej powszechnie w wodach bogatych w dwutlenek węgla. To z kolei, pozwala oszacować skład izo-

topowy gazowego dwutlenku węgla i porównać go ze składem pobranej próby gazowej.

W przypadkach, kiedy odwiert eksploatuje mieszaninę wody i gazu w sposób ciągły, bez wyraźnego rozdziału pojawiających się faz, zaleca się tylko pobranie próby wodno-gazowej do opisanego wyżej pojemnika dwukomorowego oraz wykonanie wszystkich opisanych wyżej pomiarów fizykochemicznych.

W każdym przypadku poboru CO₂ zaleca się równoległe pobranie próbki towarzyszącej wody o objętości 20-50 cm³ dla dokonania analizy składu izotopowego wody. Suche ekshalacje niekoniecznie oznaczają przepływ gazu z ominięciem wody podziemnej. W takim przypadku próbkę wody można ewentualnie pobrać z pobliskiego źródła, co oczywiście nie zapewnia jej reprezentatywności w stosunku do wody przez którą gaz może wędrować przed wydostaniem się na powierzchnię, ale może być jakościowo pomocne.

Analizy izotopowe CO₂ wykonywane są w wymienionych wyżej wyspecjalizowanych laboratoriach przy użyciu spektrometrów masowych. Dla próby dwutlenku węgla należy określić skład izotopowy węgla i tlenu, tj. $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$. Wyniki pomiarów $\delta^{13}\text{C}$ należy podawać względem wzorca V-PDB, natomiast $\delta^{18}\text{O}$ względem wodnego wzorca V-SMOW. Zaleca się także wykonanie pomiarów składu izotopowego wody ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) związanej z występującym gazem. Pozwala to na określenie stopnia równowagi izotopowej tlenu w układzie CO₂-H₂O, co ma znaczenie dla ewentualnego rozpoznania płytkich stref kontaktu fazy gazowej i wodnej.

Jak już wspomniano, analizy składów izotopowych gazów szlachetnych nie są wykonywane w Polsce. W przypadku nawiązania współpracy międzynarodowej można uzyskać wykonanie pewnej liczby analiz w laboratorium zagranicznym. Zazwyczaj próbki wody lub gazu pobierane są do specjalnych rurek miedzianych o długości 40-60 cm. Przepuszczanie wody prowadzi się odpowiednio długo dla usunięcia resztek bąbelków powietrza z próbника, co kontroluje się zarówno wizualnie jak i tlenomierzem. Rurki te zamykane są przez zaciśnięcie końców odpowiednimi szczękami. Dla odróżnienia gazu o genezie magmowej od gazu pochodzącego ze skorupy ziemskiej zazwyczaj wystarcza pomiar stosunku ³He/⁴He, który wykonywany jest na specjalnym spektrometrze masowym.

9. ZAKRES PRAC HYDROGEOLOGICZNYCH ORAZ ZASADY PROJEKTOWANIA I WYKONYWANIA OTWORÓW PRZY DOKUMENTOWANIU ZASOBÓW EKSPLOATACYJNYCH DWUTLENKU WĘGLA

9.1. UDOSTĘPNIANIE I PRZEWIERCANIE WARSTW WODONOŚNYCH O PODWYŻSZONYM CIŚNIENIU ZŁOŻOWYM

Wykonywanie wierceń w celu poszukiwania wód mineralnych (lecznicznych) nie odbiega w zasadzie od wykonywania wierceń w celu poszukiwania wód zwykłych. Wymagają one jednak:

- wykonania dodatkowych czynności,
- stosowania odpowiednich materiałów,
- prowadzenia dłuższego i bardziej złożonego opróbowania.

Otwory należy wykonać tak, aby wszystkie składniki wód zmineralizowanych, w tym dwutlenek węgla, można było uzyskiwać w stanie niezmienionym, przy nienaruszaniu warunków złożowych.

Aktualnie najczęściej stosuje się obrotowy sposób wiercenia, przez co dobór płuczki wiertniczej i jej kontrola wpływają w znacznym stopniu na wydajność otworów studziennych. Ma to szczególne znaczenie przy ujmowaniu karpackich szczaw lub wód kwasowęglowych, których zasoby eksploatacyjne są najczęściej niewielkie. Dla celów hydrogeologicznych związanych z udostępnianiem wód zawierających CO₂, najczęściej jako płuczki stosuje się czystą wodę. Przewiercanie utworów łupkowych, a zwłaszcza utworów ilastych, powoduje samoistne tworzenie się płuczki ilowej. Natomiast stosowanie bentonitu czy barytu jako dodatków do płuczki jest niedopuszczalne z uwagi na ochronę warstw wodonośnych przed kolmatacją. Podczas przewiercania poziomów wodonośnych o podwyższonym lub o dużym ciśnieniu złożowym może jednak zajść potrzeba zwiększenia ciężaru właściwego płuczki. Optymalne jest wówczas zastosowanie np. polimerowej płuczki organicznej ulegającej degradacji; spełnia ona wymagania:

- ochrony warstwy wodonośnej przed kolmatacją,
- utrzymania równowagi ciśnień w otworze, co zapobiega np. niekontrolowanemu wpływowi lub erupcji zgaszonej wody z otworu,

– odporności na wody agresywne, w tym zawierające CO_2 .

Przykładem płuczki spełniającej powyższe wymagania jest np. samodegradująca płuczka „MODIGUM” firmy Best Drilling Chemicals Poland Ltd. Składa się ona z polimeru organicznego, tj. modyfikowanej żywicy guarowej, środka bakteriobójczego o nazwie „Modicide 340” oraz Na_2CO_3 w celu utrzymania pH roztworu w granicach 8-9. Zwiększenie gęstości płuczki, tj. jej obciążenie, następuje przez dodanie chlorku sodu (NaCl) lub chlorku wapnia (CaCl_2). Szybki rozkład płuczki zapewnia użycie utleniaczy, najczęściej podchlorynu sodu. Środek ten równocześnie dezynfekuje otwór i strefę przyotworową.

Zastosowanie płuczki „MODIGUM” zostało sprawdzone w praktyce np. przy przewierca-niu w 2001 r. odwiertem IN-1 i IN-2 w Muszynie poziomu wodonośnego ze szczawami o ciśnieniu złożowym ok. 15 bar (Józefko i Operacz, 2002). Płuczka zapewniła utrzymanie odpowiedniego przeciwcisnienia dla nawierconego poziomu wodonośnego z CO_2 , co z kolei pozwoliło na zabudowę kolumny filtrowej w otworze i wykonanie obypki żwirowej.

9.2. MATERIAŁY USZCZELNIAJĄCE

W praktyce hydrogeologicznej przy izolacji poziomów z wodami zmineralizowanymi, czasem bardzo agresywnymi (np. szczawy), stosuje się zasadniczo dwie metody zamykania wód – przez ilowanie i przez cementowanie.

Zasady i metodyka ilowania i cementowania nie będą tutaj omawiane; przedstawione one zostały – tak, jak i zasady wierceń – w szeregu podręczników wiertnictwa (np. Gonet i Macuda, 1995; Szostak, 1989; Tkaczenko, 1974).

Przy wierceniach realizowanych w celu poszukiwania wód zmineralizowanych niezwykle ważny jest dobór odpowiednich materiałów do izolacji poszczególnych poziomów wodonośnych. W przeszłości materiałem uszczelniającym stosowanym powszechnie do zamykania wód, szczególnie tych płytko występujących, był il plastyczny. Obecnie wykorzystuje się głównie substancje uszczelniające Compactonit i Quellon WP firmy PREUSSAG. Ich głównym składnikiem jest bentonit. Produkowane są w postaci grudek o gładkich powierzchniach, a ich podstawowymi cechami jest:

- łatwość wsypywania do otworu lub studni,
- duża prędkość opadania w wodzie,
- opóźnienie chwili rozpoczęcia pęcznienia,
- duża wydajność dzięki silnemu pęcznieniu,
- możliwość stosowania w każdych warunkach hydrochemicznych, także w obecności wód wysoce agresywnych, czyli np. zawierających duże ilości CO_2 .

Zamykanie wód przez ilowanie można zastosować w przypadku wykształcenia warstwy izolacyjnej oddzielającej dwa poziomy wód – zwykłych i mineralnych, na przykład w formie łu pęczniącego lub łupka ilastego pęczniącego. Wciśnięcie rur w taką warstwę oraz dodatkowe uszczelnienie materiałem pęczniącym pozwoli na wodoszczelne postawienie rur. Dodatkowe uszczelnienie stosuje się po zafiltrowaniu otworu. Czynności sprowadzają się wówczas do wsypania poza kolumnę filtrową obсыpaną wcześniej żwirem granulowanym, materiału uszczelniającego, który utworzy warstwę izolacyjną na odpowiedniej głębokości.

Cementowanie stosuje się głównie w wierceniach obrotowych. Ma ono na celu odizolowanie dwóch lub kilku poziomów wodonośnych od siebie za pomocą jednej kolumny rur okładzinowych i uszczelnienia przestrzeni poza nimi zaczynem cementowym. Gatunek cementu musi być dostosowany do charakteru wód poziomu zamykanego. Wody zawierające CO₂ wymagają użycia cementu hutniczego.

9.3. RURY I FILTRY

W środowisku wód zawierających duże ilości agresywnego dwutlenku węgla zaleca się stosowanie rur i filtrów wykonanych z materiałów odpornych na działanie tego składnika. Wysokie wymagania jakościowe spełnia np. tworzywo PVC. Jest ono lekkie, całkowicie odporne na korozję a przy odpowiednio dobranych wymiarach wykazuje zadowalającą wytrzymałość. Rury z PVC:

- są odporne na działanie wód agresywnych, w tym zawierających duże ilości CO₂,
- nie są z nich wyługiwane żadne substancje,
- dzięki gładkim powierzchniom wolniej ulegają kolmatacji i nie stwarzają dużych oporów hydraulicznych,
- spełniają wymagania stawiane materiałom stykającym się z wodą pitną, co potwierdzone jest atestami i certyfikatami,
- dostosowane są do przeprowadzania w nich dezynfekcji wszystkimi stosowanymi do tego celu środkami chemicznymi.

Dla ujmowania wód zawierających CO₂ stosowane mogą być np. rury firmy Preussag:

- PVC pełne i perforowane typu KP zabudowywane w otworach do głębokości 70 m, typu K do głębokości 120 m oraz typu KV i KVV opuszczane do głębokości 300 m,
- PVC o ściankach specjalnie wzmocnionych dla zabudowywania w otworach do głębokości 500 m,
- ze stali nierdzewnej.

Jeżeli rury lub filtry wykonane zostaną z materiałów nieodpornych na działanie wód agresywnych, ich zniszczenie może nastąpić przez korozję lub kolmatację.

Korozja nie tylko przyspiesza niszczenie użytych rur, ale również powodować może zmianę składu chemicznego ujętej wody, np. poprzez zwiększenie zawartości żelaza.

Część czynna filtra jest najczęściej rurą perforowaną o perforacji okrągłej lub szczeplinowej. Wymiary perforacji uzależnione są od typu wodonośca.

Bardzo często z odwiertów ujmujących wody mineralne z zawartością CO₂, zwłaszcza o wysokich wykładnikach gazowych, wraz z wodą wydobywana jest zawiesina naturalnych cząstek mineralnych (ilasto-mułkowych). Są one wymywane ze szczelin górotworu po rozpoczęciu eksploatacji odwiertu przy obniżeniu ciśnienia złożowego lub przy zmianach ciśnienia atmosferycznego. Z tego względu nie powinny być stosowane filtry siatkowe. Siatki podkładowe lub filtracyjne mogą wprawdzie eliminować piaszczenie, ale zatrzymują jednocześnie ziarna frakcji pylasto-ilastej. Prowadzić to może w konsekwencji do zakolmatowania filtra bez możliwości jego oczyszczenia.

9.4. BADANIA HYDROGEOLOGICZNE W ODWIERTACH

9.4.1. Badania w trakcie wiercenia

Wiercenie otworu wymaga prowadzenia systematycznych pomiarów i dokonywania obserwacji:

- położenia płynu (płuczki) w otworze po każdorazowej kilkugodzinnej przerwie
- w wierceniu,
- PEW_{25} płuczki wypływającej z otworu co 1-2 m postępu wiercenia,
- wstępnego pomiaru PEW_{25} wody używanej do wiercenia,
- ilości wprowadzanej do otworu wody do wiercenia w przypadku stwierdzenia ubytków płuczki,
- głębokości stref spękanych poprzez stwierdzenie znacznych ubytków płuczki,
- zmian gęstości i barwy płuczki.

Wyniki pomiarów wraz z poczynionymi obserwacjami pozwalają ocenić warunki hydrogeologiczne w górotworze. Przykładem może być wiercenie, w trakcie którego nastąpił gwałtowny wzrost PEW_{25} płuczki. Świadczyć to może o nawierceniu poziomu wodonośnego z wodami mineralnymi. Znaczne ubytki płuczki podczas dalszego wiercenia przy równoczesnym obniżeniu PEW_{25} płuczki wypływającej z otworu, nawet do wartości PEW_{25} wody używanej do wiercenia, świadczyć mogą o znacznej szczelinowatości masywu skalnego, a tym samym o wysokiej wodonośności. Podstawą takiego wnioskowania mogą być jednak tylko rzetelne i systematyczne pomiary w trakcie wiercenia otworu.

9.4.2. Badania w wykonanych odwiertach

Pompowanie oczyszczające

Ten etap prac badawczych w otworze ma służyć:

- oczyszczeniu filtra i strefy przyodwiertowej z cząstek ilastych i pylistych będących pozostałością po płuczce wiertniczej tworzącej się samoistnie,
 - wstępne określenie wydajności otworu i odpowiadającej jej depresji,
 - wstępne określenie mineralizacji wody i zawartości głównych jonów decydujących
- o typie chemicznym wody,
 - wstępne określenie ilości CO_2 rozpuszczonego w wodzie.

Przyjmuje się, że pompowanie oczyszczające trwać powinno do chwili uzyskania wody wolnej od zawiesin mechanicznych. Niekiedy dość długo, nawet do kilkunastu dni, utrzymywać się może opalizacja wody. Czas trwania pompowania oczyszczającego zależy jest m.in. od:

- szczelinowatości masywu skalnego,
- udziału w profilu litologicznym utworów łupkowych,
- intensywności prowadzonego pompowania.

Przy znacznej szczelinowatości masywu skalnego i przy znikomym udziale utworów łupkowych pompowanie oczyszczające trwać może tylko kilka godzin (6-8 godzin). Najczęściej jednak nie jest krótszy niż 24-36 godzin i rzadko dłuższy niż 72 godziny.

Pompowanie oczyszczające powinno być prowadzone przy wydajności maksymalnej możliwej do osiągnięcia w danym otworze. Dochodzenie do maksymalnej wydajno-

ści powinno być stopniowe tylko wówczas gdy znaczna jest ilość zawiesiny w wodzie. W tym przypadku możliwe jest szybkie uszkodzenie pompy głębinowej.

Co 1-2 godziny powinny być wykonywane pomiary głębokości dynamicznego zwierciadła wody. Należy unikać odsłaniania części czynnej filtra.

W czasie pompowania oczyszczającego nie rzadziej niż co 2 godziny powinny być wykonywane konduktometryczne pomiary PEW_{25} wody. Na podstawie wyników pomiarów wnioskować możemy o szybkości usuwania wody używanej do wiercenia i o zwiększającym się dopływie wód mineralnych. W próbce wody pobranej pod koniec pompowania oczyszczającego oznaczona być powinna zawartość głównych jonów decydujących o typie chemicznym wody (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Znajomość udziału poszczególnych jonów w badanej wodzie umożliwia podjęcie właściwej decyzji o zakresie analiz kontrolnych (wskaźnikowych) w trakcie pompowania pomiarowego.

Próbne pompowanie

Dotychczasowe doświadczenia w próbnej eksploatacji szczaw i wód kwasowegłowych wskazują, że podczas próbnego pompowania warunki quasi-ustalone uzyskuje się w bardzo zróżnicowanym czasie. Najczęściej są to 96-144 godziny. Przy większych depresjach i mniejszej wydajności czas ten wydłużyć się może nawet do 240 godzin.

Podczas próbnego pompowania należy wykonywać następujące pomiary i oznaczenia:

- co 1 godzinę przez cały czas trwania pompowania:
 - położenie dynamicznego zwierciadła wody,
 - wydajność naczyniem cechowanym po przejściu wody nagazowanej przez separator gazu, w przypadku wód nagazowanych pomiar wydajności wodomierzem bez zastosowania separatora nie jest wiarygodny,
 - zawartość rozpuszczonego CO_2 , PEW_{25} wody i jej temperaturę,
- co 1 godzinę przez kilkanaście godzin:
 - zawartość wolnego CO_2 , dla określenia wykładnika gazowego
- co 12 godzin:
 - pomiar pH wody, pobór próbek wody do analizy kontrolnej (wskaźnikowej).

W czasie próbnego pompowania pobrane być powinny dwie próbki wody do badań fizyko-chemicznych. Zwykle pierwsze opróbowanie realizowane jest pod koniec II depresji, drugie pod koniec ostatniej, tj. III lub IV depresji. Duża analiza fizyko-chemiczna powinna być wykonana z poziomu dynamicznego przewidzianego do późniejszej eksploatacji. Zakres dużej i małej analizy wody określony został w PN-Z-11002. Metodyka opróbowania opisana została m.in. przez Witczaka i Adamczyka (1995).

9.5. ZADANIA DOZORU HYDROGEOLOGICZNEGO

Przy prowadzeniu prac poszukiwawczych za wodami mineralnymi, w tym za wodami zawierającymi CO_2 , zadania dozoru geologicznego nie odbiegają w zasadzie od zadań określonych dla wykonywania innych otworów hydrogeologicznych.

W pracy dozoru hydrogeologicznego istotne znaczenie ma jednak:

- obserwowanie zmian właściwości płuczki, szczególnie jeśli jest to płuczka wodna; pozwala to na uchwycenie zmienności litologicznej przewierczanych utworów i zmienności warunków hydrogeologicznych,

- notowanie głębokości stwierdzonych ubytków płuczki bądź przyływu płynu do otworu,
- obserwowanie przejawów nagazowania wód w otworze, jak np.:
- efekt „mżawki” na powierzchni płynu znajdującego się w dole płuczkowym lub w korycie płuczkowym,
- zmiana odczynu pH płuczki i jej przewodności elektrolitycznej właściwej PEW_{25} ,
- pojawienie się bąbelczek gazu na powierzchni wody w otworze; obserwacje te powinny być prowadzone zarówno w czasie postoju jak i w czasie wiercenia (aparatury do kontroli zawartości CO_2 w płuczce jest najczęściej nieprzydatny),
- kontrola w sposób systematyczny ciężaru właściwego płuczki, zwłaszcza wodnej, szczególnie przy przewiercaniu utworów łupkowych i ilastych; niewłaściwa płuczka może pogorszyć warunki hydrogeologiczne w otworze i wokół niego,
- kontrola wielkości filtracji płuczki do warstwy wodonośnej; zbyt duża filtracja płuczki zwłaszcza o niewłaściwej gęstości i ciężarze właściwym może spowodować pogorszenie własności filtracyjnych utworów wodonośnych wokół otworu.

Przy prowadzeniu prac poszukiwawczych za wodami zawierającymi CO_2 niezwykle istotne jest szczegółowe obserwowanie i wnikliwa analiza przebiegu wiercenia i przebiegu badań hydrogeologicznych.

Oprócz precyzyjnej karty otworu dokumentacja powinna zawierać również szczególnie dokładne opisy z informacjami o przebiegu prac, odpowiednie wykresy oraz obliczenia. Wieloletnia eksploatacja odwiertów ujmujących szczawy potwierdza, że szczególnie dane zawarte w dokumentacjach (w tym także o zaistniałych awariach, utrudnieniach lub przyczynach zmian wprowadzonych w trakcie wiercenia w stosunku do zatwierdzonego projektu) pomagają w dokonaniu prawidłowej oceny np. przyczyn zmian zachodzących w odwiertach po kilku lub kilkunastu latach ich eksploatacji.

W czasie próbnego pompowania powinna być pobrana również próbka gazu. Metodyka poboru próbek gazu do oceny jakości dwutlenku węgla towarzyszącego wodom leczniczym omówiona została szczegółowo w rozdz. 8.2.

Dla określenia zasobów eksploatacyjnych dwutlenku węgla w odwiertach wymagane jest przeprowadzenie testów hydrodynamicznych. Niezbędne wyposażenie odwiertów niskociśnieniowych i wysokociśnieniowych przedstawione zostało w rozdz. 6.5, natomiast zakres koniecznych pomiarów zawiera rozdz. 7.6.

10. OCHRONA ZASOBÓW DWUTLENKU WĘGLA

10.1. MONITORING

Złoża dwutlenku węgla powinny podlegać szczególnej ochronie. Wynika stąd konieczność prowadzenia ich monitoringu. Działania takie wynikają zarówno z art. 42, ust. 2, pkt 4 ustawy Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. z 1994 r., Nr 27, poz. 96 oraz Dz. U. z 2001 r., Nr 110, poz. 1190), jak i z § 10 ust. 1 pkt 9 Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 19.12.2001 r. w sprawie szczegółowych wymagań, jakim powinny odpowiadać dokumentacje hydrogeologiczne i geologiczno-inżynierskie (Dz. U. Nr 153, poz. 1779). Jednoznacznie obowiązek taki wynika z §§ 395, 397 i 404 Rozporządzenia Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 11 stycznia 1995 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w zakładach górniczych wydobywających kopaliny otworami wiertniczymi (Dz. U. 1995 Nr 22 poz. 119). Instalowanie specjalnych piezometrów zaleca też p. 4.2 normy PN-Z11002:1977.

Monitoring obejmujący poszczególne ujęcia szczaw i dwutlenku węgla, zaliczyć można do tzw. *m o n i t o r i n g u o s ł o n o w e g o*. Monitoring taki, będący elementem monitoringu lokalnego, stanowi „system stałego śledzenia ilościowych i jakościowych zmian wód podziemnych w strefie ochronnej i samym ujęciu, w celu kontroli skuteczności ich ochrony oraz podejmowania przedsięwzięć zabezpieczających gwarantowany, ciągły standart zaopatrzenia” (wg A. Macioszczyk i T. Macioszczyka; za Kazimierskim i Sadurskim, 1999). W naszym przypadku definicja ta dotyczy również ujęć samego gazu. Metody badań w ramach monitoringu osłonowego przedstawione zostały w pracy pod redakcją Kazimierskiego i Sadurskiego (1999).

Badania monitoringowe należy prowadzić w ujęciach gazów i/lub szczaw oraz w co najmniej jednym towarzyszącym im piezometrze. Badania i pomiary takie realizować należy zgodnie z programem zatwierdzonym przez kierownika ruchu zakładu górniczego, a ich wyniki powinny być na bieżąco interpretowane. W razie stwierdzenia zmian i nieprawidłowości, niezwłocznie należy ustalić ich przyczyny oraz je likwidować.

Zakres prowadzonych badań stacjonarnych i kontrolnych wynika z polskiej normy PN-Z11002:1997. W tab. 10.1 zestawione zostały różne rodzaje badań konieczne do prowadzenia w ujęciach, a także podano proponowaną częstotliwość ich wykonywania. Częstotliwość ta wynika z dotychczasowych doświadczeń uzdrowiskowych zakładów górniczych, licznych prac analizujących statystycznie istniejące dane z różnych uzdrowisk, a

Tabela 10.1. Proponowany zakres obserwacji stacjonarnych i badań kontrolnych jakości dwutlenku węgla i wód oraz innych parametrów.

Oznaczenia minimalnej w danym okresie częstotliwości badań: 1d – jeden raz na dobę, 1t – jeden raz na tydzień, 1m – jeden raz na miesiąc.

| Lp. | Parametry | Odwierty | Źródła | Piezo- metry | Parame- try me- teoro- logiczne |
|---|---|--|--|-----------------|--|
| pomiary parametrów złożowych | | | | | |
| 1 | Poziom zwierciadła wody przed rozpoczęciem eksploatacji oraz przed jej zakończeniem | 1t | | | |
| 2 | Ciśnienie głowicowe w przestrzeni pierścieniowej | eksploatacja okresowa eksploatacja ciągła | przed i po | | |
| 3 | Wydajność ujęcia (i depresja) | 1t | 1t | | |
| 4 | Temperatura wody mierzona na wypływie | 1t | 1t | | |
| 5 | Czas eksploatacji ujęć | na bieżąco | | | |
| 6 | Zawartość wolnego CO ₂ w wodzie | 1t | 1t | | |
| 7 | Wydajność gazowego CO ₂ | 1t | 1t | | |
| 8 | Wybrane właściwości i składniki wód: PEW ₂₅ | 1t | 1t | | |
| 9 | HCO ₃ ⁻ | 1t | 1t | | |
| inne parametry | | | | | |
| 10 | Zawartość CO ₂ w powietrzu piezometrów | | | 1t | |
| 11 | Poziomy wód gruntowych w piezometrach przy źródłach | | | 1t | |
| 12 | Poziom wody w sąsiadującym cieku powierzchniowym | | 1d przez co najmniej jeden rok hydrologiczny | | |
| parametry meteorologiczne | | | | | |
| 13 | Temperatura powietrza, ciśnienie atmosferyczne, opady | | | | 1d |
| badania kontrolne jakości dwutlenku węgla i wody | | | | | |
| 14 | Analizy gazu | | raz na 1 rok | | |
| 15 | Analizy małe wody | | raz na 3 lata | | |
| 16 | Analizy duże wody | | raz na 10 lat | | |
| 17 | Analizy mikrobiologiczne wody | | 1m | | |

także z obowiązujących procedur (np. dotyczących badań mikrobiologicznych). Treść tabeli poszerzono o dane dotyczące samego dwutlenku węgla. W zależności od potrzeb i lokalnej sytuacji częstotliwości te mogą ulec zmianie.

W przypadku ujmowania szczerw i wykorzystywania wody do celów rozlewniczych częstotliwość badań wody – jeden raz na 5 lat – regulowana jest rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 27.12.2000 r. w sprawie szczególnych warunków i wymagań sanitarnych przy produkcji naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych oraz wód stołowych w opakowaniach jednostkowych (Dz. U. Nr 4, poz. 38).

10.2. PROPOZYCJE ZASAD WYZNACZANIA STREF OCHRONNYCH UJEĆ ORAZ OBSZARÓW I TERENÓW GÓRNICZYCH

Przy ustalaniu zasad ochrony złoża dwutlenku węgla oraz poszczególnych ujęć mamy do czynienia z dwoma sytuacjami.

Przy wydobywaniu s z c z a w powinno się brać pod uwagę wymogi ochrony wód, gdyż stanowią one medium doprowadzające gaz do ujęć.

Zapewniający prawidłową eksploatację i ochronę złoża obszar górniczy powinien obejmować obszar zlewni hydrogeologicznej. Utworzone już obszary górnicze wód leczniczych, które potencjalnie mogą stanowić przedmiot eksploatacji gazu, najczęściej ten warunek spełniają. Wskazania dotyczące tych zagadnień zawarte są np. w opracowaniu Ulman-Bortnowskiej (1995).

W przypadku poszczególnych ujęć zalecane jest stosowanie zasad zawartych w prawie wodnym (Dz. U. Nr 115, poz. 1229), a szczegółowiej przedstawionych przez Macioszczyka i in. (1994). Ujęcia posiadać więc powinny teren ochrony bezpośredniej, a także pośredniej, której obszar zewnętrzny powinien pokrywać się z granicami obszaru górniczego. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 11 stycznia 1995 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w zakładach górniczych wydobywających kopaliny otworami wiertniczymi (Dz. U. 1995 Nr 22, poz. 119, § 401 p. 3) zaleca, aby powierzchnia terenu wokół ujęcia w promieniu minimum 2 m była wybetonowana ze spadkiem od źródła.

Wydobywanie tylko g a z o w e g o C O₂ wymaga zastosowania innych kryteriów ochrony złóż i ujęć. Zasady ochrony złoża (zdefiniowanego w rozdz. 5.2) powinny wynikać z dokumentacji geologicznej, uwzględniającej lokalne uwarunkowania geologiczne, w szczególności tektoniczne. Wydaje się, że granica obszaru górniczego może być ustalona w odległości kilku setek metrów od granicy złoża dwutlenku węgla.

W granicach obszaru górniczego powinien obowiązywać zakaz wykonywania jakichkolwiek prac mogących poprzez naruszenie górotworu oraz powierzchni ziemi naruszyć bardzo delikatną równowagę w systemach szczelin zasilających w gaz, a także zaburzyć warunki przepływu gazu w płytkich strefach zwietrzelin i gleb. W szczególności dotyczy to wykonywania wierceń, głębokich wykopów, odsłaniania dużych powierzchni skał podłoża, uszczelniania znacznych powierzchni terenu, itp. Wszelkie konieczne tego typu prace powinny być prowadzone pod specjalnym nadzorem geologicznym.

Tereny ochrony bezpośredniej ujęć dwutlenku węgla, zabezpieczające reżim gazy w górotworze w najbliższym rejonie ujęć, mogą mieć wielkość zalecaną dla terenów ujęć wód podziemnych (tzn. o promieniu 8-20 m), przy czym powinny być one jednak uzależnione od głębokości ujęć. W przypadku płytkich ujęć gazu o głębokości (do 30 m) tereny takie powinny posiadać maksymalne wymiary.

Granice terenu górniczego w przypadku kopaliny leczniczych, do jakich zaliczyć można szczawy, z którymi eksploatuje się również dwutlenek węgla, pokrywać się powinny z wyznaczonymi granicami obszaru górniczego (p. np. Cholewa, 1981).

Na temat ochrony sanitarnej i górniczej m.in. gazów leczniczych głos zabrali jeszcze przed uznaniem wód leczniczych za kopalinę Fistek i Dowgiałło (1961).

11. DOKUMENTACJA USTALAJĄCA ZASOBY EKSPLOATACYJNE DWUTLENKU WĘGLA

11.1. PROJEKT PRAC GEOLOGICZNYCH

Prace geologiczne mające na celu poszukiwanie i rozpoznawanie złoża wód leczniczych, którym towarzyszy dwutlenek węgla oraz dokumentowanie ich zasobów eksploatacyjnych wykonywane mogą być wyłącznie na podstawie projektu prac geologicznych. Projekt taki odpowiadać powinien wymogom Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 19.12.2001 r. w sprawie projektów prac geologicznych (Dz. U. Nr 153 poz. 1777), uwzględniając jednak specyfikę tego gazowego surowca. Wszelkie roboty geologiczne powinny brać pod uwagę układ, jaki CO₂ tworzy z wodą, w której występuje, a zwłaszcza delikatny układ gazów pod powierzchnią ziemi, jaki tworzy on w przypadku występowania w formie ekshalacji lub też tworząc anomalie w powietrzu glebowym; wszelkie działania powodujące nawet nieznaczny wzrost jego ciśnienia mogą spowodować przemieszczanie się stref jego wydobywania się.

Projekty prac geologicznych mogą wykonywać tylko osoby posiadające stwierdzone kwalifikacje do projektowania, dozoru i kierowania pracami geologicznymi kategorii IV zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 19 grudnia 2001 r. w sprawie kategorii prac geologicznych, kwalifikacji do wykonywania, dozoru i kierowania tymi pracami oraz sposobu postępowania w sprawach stwierdzenia kwalifikacji (Dz. U. Nr 153, poz. 1776). Projekt w czterech egzemplarzach przedkłada się Ministrowi Środowiska do przyjęcia, jako integralną część wniosku o udzielenie koncesji na wykonywanie prac poszukiwawczych.

11.2. WYMAGANIA, JAKIM POWINNA ODPOWIADAĆ DOKUMENTACJA USTALAJĄCA ZASOBY EKSPLOATACYJNE DWUTLENKU WĘGLA

Endogeniczny dwutlenek węgla występuje głównie w szczawach, a więc dokumentacje ustalające zasoby eksploatacyjne takich wód przy równoczesnym określeniu zasobów eksploatacyjnych CO₂ powinny generalnie odpowiadać wymogom Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 19.12.2001 r. w sprawie szczegółowych wymagań, jakim powinny odpowiadać dokumentacje hydrogeologiczne i geologiczno-inżynierskie (Dz. U. Nr 153 poz. 1779).

Dokumentację sporządza się w formacie A-4, w formie tekstowej, tabelarycznej i graficznej. Strona tytułowa dokumentacji powinna zawierać:

- 1) tytuł dokumentacji,
- 2) nazwę i adres wykonawcy dokumentacji,
- 3) nazwę i adres inwestora wraz z podpisem,
- 4) imię i nazwisko oraz podpis autora dokumentacji, jego tytuł zawodowy oraz kategorię kwalifikacji i numer świadectwa,
- 5) imię i nazwisko oraz podpis kierownika jednostki wykonującej,
- 6) datę sporządzenia dokumentacji

Dokumentacja ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęć dwutlenku węgla powinna zawierać w szczególności, ale w zależności od potrzeb:

- 1) określenie położenia geograficznego ujęcia lub ujęć w państwowym układzie współrzędnych i rzędnych otworów, ustalonych na podstawie pomiarów terenowych,
- 2) ustalenie stratygrafii utworów, w których ujmuje się dwutlenek węgla lub wody z dwutlenkiem węgla, omówienie ich litologii i warunków tektonicznych rejonu,
- 3) omówienie warunków hydrogeologicznych kształtujących zasoby wód ujmowanego poziomu oraz czynników kształtujących właściwości fizyko-chemiczne tych wód,
- 4) przedstawienie form występowania dwutlenku węgla i omówienie jego genezy,
- 5) omówienie dotychczasowej eksploatacji oraz badań szczaw i/lub dwutlenku węgla,
- 6) ocenę właściwości fizycznych i składu chemicznego dwutlenku węgla i/lub szczaw, ocenę trwałości tych cech,
- 7) parametry hydrogeologiczne utworów wodonośnych, zasoby eksploatacyjne wód i depresję dla poszczególnych ujęć,
- 8) zakres i metodykę pomiarów wydobywania dwutlenku węgla oraz zasady jego optymalizacji,
- 9) zakres i wyniki badań wykonanych dla ustalenia zasobów dwutlenku węgla i/lub szczaw w stosunku do zatwierzonego projektu,
- 10) techniczne warunki optymalnej eksploatacji ujęcia lub ujęć w różnych jednostkach czasu,
- 11) przewidywane zmiany jakości i ilości dwutlenku węgla i/lub szczaw w czasie eksploatacji oraz propozycje zakresu ich obserwacji,
- 12) granice proponowanego obszaru górniczego i/lub strefy ochronnej ujęcia (ujęć).

Do dokumentacji należy dołączyć w szczególności:

- 1) mapę dokumentacyjną, na podkładzie topograficznym, określającą położenie geograficzne w państwowym układzie współrzędnych i rzędną (rzędne) pomierzone w terenie, linie przekrojów geologicznych i hydrogeologicznych, miejsca poboru dwutlenku węgla i/lub szczaw, a także granice obszaru górniczego i stref ochronnych ujęć,
- 2) mapę geologiczną złoża dwutlenku węgla i jego sąsiedztwa,
- 3) mapę hydrogeologiczną rejonu złoża,
- 4) mapę przejawów dwutlenku węgla rejonu jego złoża,
- 5) przekroje geologiczne i hydrogeologiczne,
- 6) wykresy pomiarów wydajności wody i dwutlenku węgla w ujęciu (ujęciach), a także ich charakterystyki jakościowej,
- 7) zbiorcze zestawienie wyników wiercenia (wierceń).

**Zasoby eksploatacyjne szczaw
i dwutlenku węgla (jako kopaliny towarzyszącej)
ze złoża w miejscowości (uzdrowisku)**

z utworów:

miejscowość:

województwo:

zlewnia:

inwestor (użytkownik):

**Zasoby eksploatacyjne szczaw i dwutlenku węgla
ustalone wg stanu na dzień**

| Nazwa ujęcia | Zasoby eksploatacyjne | |
|-----------------|--------------------------|---|
| | wody | dwutlenku węgla jako kopaliny towarzyszącej |
| | m^3/h (i/lub m^3/d) | m_n^3/h (i/lub m_n^3/d) |
| | | |

Imię i nazwisko geologa dokumentującego
nr uprawnień
podpis

Miejscowość, rok

Rys. 11.1. Propozycja wniosku zasobowego dla szczaw i dwutlenku węgla.

Dokumentacje zasobów eksploatacyjnych szczaw i towarzyszącemu im dwutlenku węgla mogą być wykonywane również tylko przez osoby posiadające stwierdzone odpowiednie kwalifikacje. Podmiot, który sfinansował wykonanie dokumentacji, przedstawia ją w czterech egzemplarzach Ministrowi Środowiska do przyjęcia.

11.3. WNIOSEK ZASOBOWY

W dotychczas zatwierdzonych przez Ministra Środowiska zasobach eksploatacyjnych dwutlenku węgla gaz ten był traktowany zawsze jako kopalina towarzysząca. W każdym z trzech przypadków zapis w decyzji zasobowej był odmienny. W przypadku zuberów w Krynicy Zdroju zatwierdzono zasoby dwutlenku węgla w m_n^3/d , przy zatwierdzonych równocześnie zasobach eksploatacyjnych wód, podanych jednak w osobnym zestawieniu tej samej decyzji (DG/kdh/ED/489-6268/2001). Dla szczaw w Dusznikach Zdroju w zatwierdzającej tabeli zestawiono równocześnie zasoby wody w m^3/h i zasoby CO_2 w kg/h dla różnych ujęć według stanu na dzień 31.01.2000 r. (DG/kdh/ED/489-6243/2000). W przypadku szczaw Grabina zatwierdzone zostały zasoby wody w m^3/h oraz zasoby gazu w formie wykładnika gazowego w m_n^3/m^3 (KDH/013/5630/91). Zasoby w wymienionych miejscowościach ustalone zostały odpowiednio w dokumentacjach Ciężkowskiego i in. (1999a), J. Fistka i A. Fistka (1998) oraz Czerskiego i in. (1990).

Propozycja wniosku zasobowego w przypadku gdy dwutlenek węgla traktowany jest jako kopalina towarzysząca wodom leczniczym, przedstawiona została na rys. 11.1.

Przy eksploatacji ciągłej ujęć zasoby wody i gazu powinny być zatwierdzane w m^3/h i m_n^3/h , zaś gdy przewidywana jest eksploatacja okresowa w ciągu doby, dodatkowo zasoby powinny zostać podane w m^3/d i m_n^3/d .

12. WYBRANE ZAGADNIENIA BEZPIECZEŃSTWA PRACY PRZY DOKUMENTOWANIU ZASOBÓW EKSPLOATACYJNYCH DWUTLENKU WĘGLA

12.1. WPŁYW DWUTLENKU WĘGLA NA ORGANIZM

Dwutlenek węgla jest gazem duszącym fizycznie, tzn. oddziałuje na organizmy poprzez zmniejszenie ciśnienia parcjalnego tlenu w krwi. Ponieważ jest on cięższy od powietrza, jego gromadzenie się w ograniczonych przestrzeniach jest przyczyną wielu wypadków np. w browarnictwie. Również endogeniczny CO₂ gromadząc się w zagłębieniach terenu, wyrobiskach, czy też w piwnicach budynków, stanowi zagrożenie dla ludzi w rejonach jego wydobywania się na powierzchnię. Już Witruwiusz w I w. p.n.e. pisał, że *gdy powietrze przepojone wyziewami ... dotrze przez szczeliny w ziemi do przekopu studziennego i owieje ludzi zajętych kopaniem, naturalną siłą pary hamuje oddech potrzebny do życia; kto więc stamtąd szybko nie ucieknie, ginie. Ażeby tego uniknąć, należy spuścić zapaloną lampkę; jeżeli się będzie nadal paliła, można bezpiecznie schodzić w dół...* Również Agricola (1561) w swym dziele o górnictwie wspomina, że *niektóre szczeliny wypuszczają w niektórych porach roku opary z kwaśnych wód mineralnych, które gaszą lampy i uśmiercają górników.* Dwutlenek węgla z napotkanych szczaw był przyczyną wstrzymania eksploatacji alunu w 1531 r. w sztolni w Długopolu Zdroju (Codex Diplomaticus Silesiae, Bd. XXI, nr 460). Również współcześnie znane są liczne przypadki kłopotów mieszkańców okolic Krynicy, Muszyny, Tylicza i Dusznik Zdroju, w tym cztery przypadki uduszenia się ludzi w piwnicach swych domów, w Tyliczu (Gadomski, 1934), w Jastrzębiku (Chrzastowski, 1979) i dwóch w Dusznikach Zdroju. Powszechnie spotyka się martwe zwierzęta w rejonach występowania karpackich ekshalacji CO₂ (Chrzastowski, 1969, 1992; Ciężkowski i in., 1999a; Świdziński, 1965; Zeuschner, 1838). Największą znaną na świecie katastrofą spowodowaną dwutlenkiem węgla był wypływ na powierzchnię dużych ilości endogenicznego gazu zakumulowanego na dnie jeziora Nyos w Kamerunie; przemieszczająca się w dół doliny masa CO₂ spowodowała 21.08.1986 r. śmierć około 1.700 osób (Evans i in., 1993).

Dwutlenek węgla nie jest sklasyfikowany jako substancja niebezpieczna według Rozporządzenia Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 21.08.1997 r. (Dz. U. Nr 105, poz. 671). Zagrożeń od CO₂ (pomijając zagrożenie wyrzutami w nieistniejących już kopalniach Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego) nie widziało również Zarządzenie Prezesa WUG z dn. 3.08.1994 r. w sprawie określenia kryteriów oceny zagrożeń naturalnych

oraz trybu zaliczania złóż kopaliny, ich części lub wyrobisk górniczych do poszczególnych stopni zagrożeń (M. P. Nr 45, poz. 368). Oddziaływanie tego gazu na organizm człowieka uzasadnia uznanie go jednak za substancję szkodliwą zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z 17.06.1998 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. Nr 79, poz. 513), w którym określono jego najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) na 9.000 mg/m^3 , zaś stężenie chwilowe (NDSCh) na 27.000 mg/m^3 .

W stanie gazowym dwutlenek węgla jest bezbarwny, prawie bezwonny ma orzeźwiający, lekko kwaskowaty smak. Dwutlenek węgla jest gazem nietoksycznym, lecz zwiększone stężenia w powietrzu wdychanym przez organizmy żywe (ludzi, zwierzęta) powodują zaburzenia procesu oddychania, a nawet mogą prowadzić do śmierci przez uduszenie. Proces oddychania polega na pobieraniu tlenu z powietrza atmosferycznego i oddawaniu dwutlenku węgla. W powietrzu atmosferycznym zawartość dwutlenku węgla wynosi 0,037% obj. natomiast w powietrzu wydychanym przez człowieka stężenie dwutlenku węgla wynosi ok. 4% obj. Zwiększone stężenie dwutlenku węgla w atmosferze powoduje zaburzenia oddawania CO_2 . Jeśli dwutlenek węgla nie jest oddawany, nie może być pobierany tlen. Stąd też zawartość dwutlenku węgla w powietrzu wdychanym powyżej 2% obj. powoduje zaburzenia czynności oddechowych, a zawartość powyżej 4% obj. utrudnia wydalanie CO_2 wytwarzanego w procesie oddychania. Proces oddychania staje się niemożliwy, gdy zawartość dwutlenku węgla przekracza stężenie odpowiadające ciśnieniu dwutlenku węgla we krwi (prawidłowy zakres 4,65 do 6,0 kPa, co odpowiada względnej zawartości dwutlenku węgla w powietrzu 4,6 do 5,9% obj.). Gdy zawartość jest jeszcze wyższa dwutlenek węgla nie tylko nie jest wydalany lecz zwiększona jego ilość dostaje się do krwi pogłębiając niedotlenienie organizmu i związane z tym konsekwencje. Szczegółowy wpływ na organizm człowieka i wymogi prawne związane z bezpieczeństwem przebywania w powietrzu zawierającym zwiększone zawartości CO_2 przedstawiono w tab. 12.1.

W przypadku zatrucia dwutlenkiem węgla pierwsza pomoc przedlekarska polega na (CIOP, 1999):

- wyprowadzeniu lub wyniesieniu poszkodowanego z miejsca narażenia,
- jeśli jest on przytomny należy zapewnić mu spokój w pozycji dowolnej oraz podawać tlen do oddychania,
- jeśli jest nieprzytomny należy podawać tlen przez maskę (jeśli oddycha) lub zastosować sztuczne oddychanie metodą usta-usta albo za pomocą aparatu typu AMBU (jeśli nie oddycha),
- wezwać lekarza.

Szczególne ostrożności powinny zachować osoby udzielające pierwszej pomocy poszkodowanym, zwłaszcza przy usuwaniu ich z pomieszczeń wypełnionych dwutlenkiem węgla.

Dwutlenek węgla jest gazem agresywnym chemicznie i powoduje tzw. karbonizację betonu oraz korozję węglanową.

12.2. ZASADY BEZPIECZEŃSTWA PROWADZENIA PRAC

Przy poszukiwaniu, rozpoznawaniu, dokumentowaniu zasobów i eksploatacji dwutlenku węgla zagrożenia ze strony tego gazu wynikają głównie z:

Tab. 12.1. Wpływ dwutlenku węgla na organizm człowieka (na podstawie danych Bogdanika, 1988; Kochańskiego, 2000; materiałów firmy Gazex, i in.).

| Stężenie obj. CO ₂ | Wpływ CO ₂ na organizm człowieka |
|-------------------------------|---|
| 0,035-0,045% | Stężenie zapewniające dobre warunki dla procesu oddychania. |
| 0,045-0,06% | Akceptowalne przez organizm człowieka stężenie w pomieszczeniach mieszkalno-biurowych. |
| 0,07% | Dopuszczalna zawartość w pomieszczeniach zamkniętych. |
| 0,1% | Górna granica zawartości w powietrzu wg norm WHO (World Health Organisation) oraz ASHRAE (American Society of Heating Refrigerating and Air Conditioning Engineers). |
| 0,5% | Pogłębienie i przyspieszenie oddechu. Najwyższe dopuszczalne stężenie (średnie ważne 8-godz.) w środowisku pracy Polska – NDS |
| 1% | NDS w powietrzu podziemnych zakładach górniczych. Najwyższe stężenie chwilowe (średnie ważne w czasie 10 min.) USA – STEL. |
| 1,5% | Najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (średnie ważne w czasie 30 min.) Polska – NDSCh . Maksymalna tolerowana dawka dla pracowników w specyficznych warunkach, pod kontrolą medyczną np. browary, łodzie podwodne, statki kosmiczne itp. |
| 1-2% | Znacznie pogłębiony oddech i wzrost częstości oddychania o ok. 50%. Ekspozycja przez kilka godz. powoduje ból głowy i uczucie zatrucia. |
| 3-4% | Ok. dwukrotny wzrost częstości oddychania, niepokój ruchowy, duszność, nieostre widzenie, osłabienie słuchu połączone z bólem głowy, wzrost ciśnienia krwi i częstotliwości pulsu. |
| 4-5% | Wyraźnie pogłębiony oddech, czterokrotny wzrost częstości oddychania. Po ok. 30 min. ekspozycji może pojawić się wyraźne odczucie braku swobody oddychania. |
| 5% | Narastające obniżenie pobudliwości ośrodka oddechowego. Po ok. 30 min. może pojawić się zaburzenie świadomości oraz sporadycznie drgawki. |
| 4,6-5,9% | Stężenie odpowiadające prawidłowemu ciśnieniu CO ₂ we krwi 4,65-6,0 kPa. Przekroczenie stężenia odpowiadającego ciśnieniu dwutlenku węgla we krwi uniemożliwia proces oddychania i jest niebezpieczne dla życia. |
| 7-8% | Znaczna duszność, przyspieszenie tętna, pobudzenie, bóle głowy, drgawki, a przy dłuższej ekspozycji dochodzi do utraty przytomności. |
| 9-10% | Spadek ciśnienia krwi, zaburzenia widzenia, szum w uszach, drżenie, może dojść do utraty przytomności w ciągu 1 min. |
| 10-20% | Znaczna duszność, nudności, wymioty, omamy słuchowe, halucynacje wzrokowe, zamroczenie, akcja serca i oddech są zwolnione. |
| 20-30% | Drgawki, utrata przytomności, zaburzenia rytmu serca, śmierć w ciągu 5-10 min. |
| powyżej 30% | Natychmiastowa śmierć wskutek porażenia ośrodka oddechowego. |

– nagromadzenia się CO₂ w pomieszczeniach, w których znajdują się ujęcia gazu i szczaw, w pomieszczeniach dojściowych, w studzienkach kontrolnych, w zbiornikach, itp.,
– erupcji gazu.

Zasady prawidłowego prowadzenia prac wynikają z powszechnie obowiązujących przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy przedstawione zostały w Rozporządzeniu Ministra Przemysłu i Handlu z 11.01.1995 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w zakładach górniczych wydobywających kopaliny otworami wiertniczymi (Dz. U. Nr 22, poz. 119).

Trzy paragrafy tego rozporządzenia są szczególnie istotne:

- § 21. 1. *W zakładzie górniczym, w którym istnieje możliwość występowania w otaczającej atmosferze gazów i par szkodliwych dla zdrowia lub atmosfery z zawartością tlenu niższą niż 19%, powinien znajdować się sprawny i dopuszczony izolujący sprzęt ochrony dróg oddechowych.*
2. *Pracownicy przewidziani do używania sprzętu izolującego ochrony dróg oddechowych powinni być przeszkoleni w tym zakresie oraz posiadać aktualne badania lekarskie z pozytywnym skutkiem.*
- § 22. 1. *W obiektach zakładu górniczego, w którym stwierdzono występowanie gazów szkodliwych dla zdrowia, kierownik ruchu zakładu górniczego lub osoba dozoru ruchu powinni ustalić strefy zagrożenia toksycznego.*
2. *Strefy zagrożeń toksycznych powinny być oznakowane tablicami ostrzegającymi przed grożącym niebezpieczeństwem i zabezpieczone przed dostępem osób nie zatrudnionych na czas występowania tych zagrożeń.*
3. *W zakładzie górniczym powinna się znajdować instrukcja postępowania na wypadek zagrożenia toksycznego, zatwierdzona przez kierownika ruchu zakładu górniczego.*
- § 23. *Zakres i częstotliwość badań oraz pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia określa kierownik ruchu zakładu górniczego. Sposób badań powinien być zgodny z obowiązującymi przepisami.*

W rozdziale 10 „Wydobywanie solanek, wód leczniczych i termalnych” rozporządzenia (§§ 373-413) przedstawione są szczegółowo m.in. zasady prowadzenia prac przygotowawczych, zasady przeprowadzania próbnej eksploatacji, oraz zasady wydobywania wód leczniczych. Stanowiska wydobywania kopalin bez stałej obsługi, które mogą stanowić zagrożenie, powinny być ogrodzone (§ 13.1). W § 377 stwierdza się, że prace związane z opróbowaniem, próbną i stałą eksploatacją wód leczniczych ujętych odwiertem należy prowadzić zgodnie z wymaganiami obowiązującymi przy opróbowaniu odwiertów wykonywanych w celu poszukiwania ropy naftowej i gazu ziemnego.

W przypadku pomieszczeń, w których może gromadzić się CO₂, powinny one posiadać skuteczną wentylację grawitacyjną lub mechaniczną, przy czym ta ostatnia – w odróżnieniu od typowych układów – powinna posiadać wyciąg dolny i nawiew górny. Pomieszczenia te powinny być oznakowane odpowiednimi tablicami ostrzegawczymi i znakami bezpieczeństwa. Gdy pomieszczenia nie posiadają wentylacji, każdorazowo przed wejściem do nich powinno wykonać się oznaczenie zawartości CO₂ w powietrzu i w razie konieczności użyć izolującego sprzętu ochrony układu oddechowego (aparat powietrzny butlowy lub węzowy).

W przypadku ujęć wierconych wylot otworu (i przewodu wiertniczego w trakcie wiercenia lub wykonywania innych prac), z których może wystąpić znaczny wpływ dwutlenku węgla, należy wyposażyć w zestaw urządzeń zamykających, w szczególności przeciwerupcyjnych.

Zagadnienia ochrony przed działaniem CO₂ w różnych obiektach uzdrowiskowych przedstawił zbiorczo Madeyski (1979).

13. PROCEDURY ZWIĄZANE Z POSZUKIWANIEM, ROZPOZNAWANIEM, DOKUMENTOWANIEM I EKSPLOATACJĄ ZASOBÓW EKSPLOATACYJNYCH WÓD LECZNICZYCH ZAWIERAJĄCYCH DWUTLENEK WĘGLA

Dwutlenek węgla obecnie traktowany jest jako kopalina towarzysząca szczawom, zatem o celowości jego zagospodarowania decydują przede wszystkim jego ilość i jakość. Wydobycie tego gazu związane jest pośrednio z ilością wydobywanej wody. Generalnie ilość wydobywanego CO₂ uzależniona jest od proporcji mieszaniny wodno-gazowej. W związku z tym sposób postępowania i zastosowanie odpowiednich procedur prawnych do poszukiwania, rozpoznawania i eksploatacji CO₂ powinien być podobny jak dla wód leczniczych.

Szczegółowo procedury te wynikają z prawa geologicznego i górniczego, prawa wodnego i prawa ochrony środowiska.

Dla kopaliny podstawowych, do jakich zalicza się większość szczaw, obowiązuje wymóg uzyskiwania odrębnej koncesji na wykonywanie prac poszukiwawczych i rozpoznawczych oraz odrębnej koncesji na wydobywanie.

W związku z uzyskaniem koncesji na wykonywanie prac poszukiwawczych i rozpoznawczych przedsiębiorca zobowiązany jest wystąpić do Ministra Środowiska z odpowiednim wnioskiem. Wniosek koncesyjny powinien zawierać podstawowe dane o wnioskodawcy oraz określać cel, zakres i harmonogram zamierzonych prac, a także powinien określać prawo wnioskodawcy do terenu. Do wniosku należy dołączyć projekt prac geologicznych zaopiniowany przez zarząd odpowiedniej gminy oraz przedłożyć prognozę oddziaływania na środowisko przewidywanych prac poszukiwawczych.

Koncesja na poszukiwanie i rozpoznawanie kopaliny wydawana jest w drodze decyzji Ministra Środowiska po zasięgnięciu opinii Komisji Dokumentacji Hydrogeologicznych.

W przypadku gdy w projekcie prac geologicznych planuje się wykonywanie prac wiertniczych (poza obszarami górniczymi do głębokości ponad 100 m) należy opracować plan ruchu zakładu górniczego. Podlega on zatwierdzeniu przez dyrektora właściwego Okręgowego Urzędu Górniczego w drodze decyzji. Wraz z planem ruchu należy przedstawić zgodę administratora cieku na pobór wód powierzchniowych do wykonywanych wierceń oraz na zrzut wód z próbnego pompowania, zgodę zarządcy wysypiska odpadów na składowanie zwiercin, i inne.

Zamiar przystąpienia do wykonywania prac przedsiębiorca zobowiązany jest zgłosić organowi nadzoru górniczego oraz zarządowi odpowiedniej gminy.

Wyniki wykonanych prac geologicznych przedstawia się w formie dokumentacji hydrogeologicznej.

Dokumentację przyjmuje Minister Środowiska. W sytuacji kiedy dokumentacja nie odpowiada wymaganiom, w drodze decyzji zażąda on jej uzupełnienia lub poprawienia.

Zdaniem autorów uogólnione wyniki zdjęcia dwutlenku węgla w powietrzu podglebowym powinny być uwzględniane w miejscowych planach zagospodarowania przestrzennego ze względu na zagrożenia wynikające z możliwości gromadzenia się gazu w obiektach budowlanych.

Posiadając dokumentację zasobową przedsiębiorca może rozpocząć działania, które upoważnią go do eksploatacji dwutlenku węgla z rozpoznanego złoża. Kolejnym z przedsięwzięć będzie uzyskanie koncesji na w y d o b y w a n i e d w u t l e n k u w ę g l a.

W tym celu należy wystąpić do Ministra Środowiska z wnioskiem o udzielenie koncesji na wydobywanie tej kopaliny. Wnioskodawca musi dołączyć dowód istnienia prawa do wykorzystania dokumentacji geologicznej, projekt zagospodarowania złoża oraz dowód prawa do nieruchomości, w granicach której ma być prowadzona działalność.

Minister Środowiska udziela koncesji po uzgodnieniu z właściwym organem samorządu terytorialnego, a w przypadku wydobywania gazu z wodami leczniczymi, wymaga ona uzgodnienia m.in. z ministrem właściwym do spraw zdrowia. Koncesja powinna określać między innymi rodzaj i sposób prowadzenia działalności objętej koncesją, granice obszaru i terenu górniczego, wysokość opłaty eksploatacyjnej, a także powinna określać obowiązki dotyczące ochrony środowiska oraz obowiązki związane z likwidacją zakładu górniczego.

W przypadku gdy przewidywana działalność górnicza ma być prowadzona w rejonie o nie wyznaczonym dotąd terenie górniczym dla wód leczniczych, konieczne jest wystąpienie przedsiębiorcy do właściwego organu administracji terytorialnej o opracowanie miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego obszaru funkcjonalnego. Plan ten, po uzgodnieniu z właściwym dla danego obszaru organem nadzoru górniczego, zatwierdzany jest przez radę gminy. Organ gminy opracowujący projekt miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego sporządza prognozę oddziaływania na środowisko.

Na podstawie warunków określonych w koncesji i projekcie zagospodarowania złoża oraz ustaleń miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego przedsiębiorca opracowuje plan ruchu zakładu górniczego, zatwierdzanego w drodze decyzji przez dyrektora właściwego Okręgowego Urzędu Górniczego. W sytuacji gdy wydobywanie dwutlenku węgla prowadzone by było z ujęć eksploatowanych szczaw wówczas powinno wystarczyć sporządzenie tylko odpowiedniego dodatku do planu ruchu.

Inwestor zobowiązany jest do utworzenia funduszu likwidacji zakładu górniczego. Przekazywanie środków finansowych na wspomniany fundusz następuje z dniem powstania obowiązku uiszczania opłat eksploatacyjnych bądź z dniem rozpoczęcia eksploatacji.

Posiadając powyższe decyzje przedsiębiorca może przystąpić do eksploatacji CO₂.

Zakład górniczy powinien prowadzić, wynikające z dokumentacji geologicznej, badania eksploatacyjne i złożowe oraz pomiary i obserwacje ujęć gazu i/lub szczaw zgod-

nie z programem zatwierdzonym przez kierownika ruchu zakładu górniczego. Zakład obowiązany jest posiadać dokumentację geologiczną zasobów gazu i wód, dokumentację eksploatacyjną (obejmującą dokumentacje techniczne ujęć i urządzeń eksploatacyjnych, schematy technologiczne, książki pracy ujęć, książki pomiarów i badań stacjonarnych), wyniki analiz fizykochemicznych i bakteriologicznych oraz rejestr bezpieczeństwa, a także dokumentację techniczną urządzeń energomechanicznych.

Przedsiębiorca obowiązany jest do prowadzenia ewidencji zmian zasobów oraz ewentualnej ich weryfikacji. Operat ewidencyjny dla wydobywanego CO₂ przedsiębiorca sporządza na podstawie wydajności ujęć.

W celu określenia skutków prowadzonej eksploatacji inwestor musi opracować i zorganizować obserwacje stacjonarne ujęć i towarzyszącym im otworów obserwacyjnych.

Szczegóły prawne związane z funkcjonowaniem zakładu górniczego zawarte są w przepisach prawa geologicznego i górniczego.

Ostatnim z etapów inwestycji jest zakończenie eksploatacji dwutlenku węgla i **l i k w i d a c j a** zakładu górniczego.

W tym celu przed planowanym zakończeniem eksploatacji przedsiębiorca zobowiązany jest sporządzić plan ruchu likwidowanego zakładu górniczego zatwierdzany decyzją dyrektora Okręgowego Urzędu Górniczego. Zgodnie z tym planem prowadzi się likwidację zakładu.

Likwidacja zakładu powoduje wygaśnięcie koncesji. W decyzji Minister Środowiska ustala w uzgodnieniu z odpowiednim organem administracji terytorialnej zakres i sposób oraz termin wykonania obowiązków dotyczących ochrony środowiska.

Organ nadzoru górniczego, po zasięgnięciu opinii wójta, burmistrza bądź prezydenta miasta wyraża zgodę na likwidację funduszu likwidacyjnego. Środki finansowe wspomnianego funduszu przejmuje następca prawny przedsiębiorcy.

Szczegółowe regulacje i wykonawcze rozporządzenia związane z poszukiwaniem, rozpoznawaniem, dokumentowaniem i eksploatacją zasobów kopalin zawarte są w aktach prawnych zestawionych w rozdz. 14.

14. WYKORZYSTANE MATERIAŁY

- Aelurius G., 1625 – *Glaciographia*. Leipzig.
- Adamarczuk R., 1999 – *Zawartość dwutlenku węgla w wodach leczniczych Świeradowa Zdroju i Czerniawy Zdroju*. Praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Agricola G., 1561 – *De re metallica libri XII*. Basileae [O górnictwie i hutnictwie dwanaście ksiąg; Muzeum Karkonoskie, Jelenia Góra, 2000]
- Aleksandrowicz A., 1858 – *Rozbiór chemiczny wody lekarskiej krynickiej Zdroju Głównego*. Kraków.
- Aleksandrowicz A., 1866 – *Rozbiór chemiczny wód lekarskich w Iwoniczu*. Kraków.
- Andrews J.E., Brimblecombe P., Jickells T.D., Liss P.S., 1999 – *Wprowadzenie do chemii środowiska*. WNT, Warszawa.
- Antonowicz J., Nowakowski E., Kollbek B., 1978 – *Zasady projektowania instalacji gazowych CO₂ w uzdrowiskach*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 3 (125), s. 139-150.
- Appelo C.A.J., Postma D., 1994 – *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A.Balkema, Rotterdam, Brookfield.
- Artz J., 1980 – *Die Bedeutung des Scherrerschen Fassungssystems für die schlesischen Heilbäder*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 2 (148), s. 39-45.
- [Babiniec A.E., Marus W.I., Kojnov I.M.] Бабинец А.Е., Марус В.И., Койнов И.М., 1978 – *Минеральные и термальные воды Советских Карпат*. НАУКОВА ДУМКА, Киев.
- Baran W., 1994 – *Szczawy dolnośląskich kopalń węgla kamiennego*. Praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej.
- Barnes I., Evans W.C., White L.D., 1988 – *The role of mantle CO₂ in volcanism*. Applied Geochemistry, Vol. 3, s. 281-285.
- Barnes I., Irwin W.P., White D.E., 1984 – *Map showing world-wide distribution of carbon-dioxide springs and major zones of seismicity*. U.S. Geological Survey Miscellaneous Investigation Series Map I-1528, scale 1:40.000.000.
- Bączek M., 2001 – *Badania składu izotopowego CO₂ towarzyszącego wodom mineralnym w wybranych rejonach Karpat*. Praca magisterska. Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej AGH, Kraków (maszynopis).
- Bąk W., Kusiński M., Lisik Z., Zawadzki J., Tokarz S., Gawlik T., Sokół P., Zapotoczny J., Piotrowski R., Głęb K., Jakubowski J., 1997 – *Dokumentacja powykonaw-*

- cza pomiarów złożowych w odwiertach Zuber I i Zuber II w Krynicy*. STIPNG Zespół Rzeczoznawców, Grupa Terenowa – Krosno (maszynopis).
- Białecka B., Pilch-Kowalczyk A., 1996 – *Efekt cieplarniany*. Główny Instytut Górnictwa, Katowice.
- Biber S., 1977 – *Hydrodynamiczne problemy w zagospodarowaniu zasobów wód i gazów leczniczych obszaru górniczego „Wysowa”*. Praca doktorska, Wydział Wiertniczo-Naftowy AGH, Kraków (maszynopis).
- Biel Z., Pruchniewicz T., Słoma B., 1967 – *Dokumentacja hydrogeologiczna dotycząca ujęcia wody pitnej i zmineralizowanej z odwiertów górnej kredy w Gorzanowie*. Przeds. Hydrogeol., Wrocław (maszynopis).
- Bielec B., Józefko I., 1999 – *Projekt prac geologicznych na wykonanie otworów poszukiwawczych w celu ujęcia wód leczniczych w Muszynie w obrębie obszaru górniczego „Muszyna II”*. PBG Geoprofil, Kraków (maszynopis).
- Biernacki O., 1972 – *Początek działalności zakładów produkcji zdrojowej*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 2 (92), s. 145-164.
- Bindszus H.J., 1970 – *Erschliessung der Mineral- und Heilwasser*. [w:] Acker L. et al. (red.) – *Handbuch der Lebensmittelchemie*, 8, Teil 1-2. Springer, s. 217-247.
- Birkenmajer K., Pecskey Z., 1999 – *K-Ar dating of the Miocene andesite intrusions, Pieniny Mts, West Carpathians, Poland*. Bull. Acad. Pol. Sci. Earth Sci., 47, 2-3, s. 155-169.
- Birkenmajer K., Gawęł A., Szura T., 1968 – *Zdjęcie geochemiczne ekshalacji dwutlenku węgla jako metoda poszukiwań wód mineralnych na przykładzie Szczawnicy*. Prz. Geol., nr 7, s. 346-350.
- Bogacz K., Chrzastowski J., 1974 – *Dokumentacja hydrogeologiczna i projekt badań hydrogeologicznych dla ujęcia podziemnych wód mineralnych z utworów górnej kredy-paleogenu płaszczowiny magurskiej w Jastrzębiku, pow. Nowy Sącz, gm. Muszyna*. Instytut Geologii Regionalnej i Złóż Węgla AGH, Kraków (maszynopis).
- Bogacz K., Chrzastowski J., Węclawik S., 1962 – *Dokumentacja geologiczna złoża gazu CO₂ w rejonie wsi Złockie-Jastrzębik z utworów paleogenu w podkategorii C₁*. PP Nowosądeckie Zakłady Spożywcze Przemysłu Terenowego, Grybów (maszynopis).
- Bogdanik T. (red.), 1988 – *Toksykologia kliniczna*. PZWL, Warszawa.
- Buchowski H., Ufnalski W., 1994 – *Gazy, ciecze, płyny*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Cabala D., Kabina P., Cabalova K., 1978 – *Hydrogeologiczno prospekcyjne badania – gazometria i hydrogeochemia v rejonie Krynica i Szczawa*. Geologický prieskum, n.p. Spišská Nová Ves (maszynopis).
- Campbell J. M., 1988 – *Gas conditioning and processing*. Campbell Petroleum, series Oklahoma.
- Carlé W., 1975 – *Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa. Geologie, Chemismus, Genese*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart.
- Cebula J., Górka P., Barbusiński K., Kościelniak H., Księżyk-Sikora A., 2000 – *Wybrane zagadnienia ochrony środowiska*. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Chajec W., 1969 – *Wody wodorowęglanowo-jodkowo-bromkowe surowcem dla sprzężonego uzysku dwutlenku węgla, jodu i bromu oraz intensyfikacji wydobycia ropy*

- naftowej. Zesz. Nauk. AGH nr 228, Zesz. Specj. nr 17, XVII Sesja Naukowa AGH, s. 99-104.
- Cholewa J., 1981 – *Przepisy prawa górniczego w odniesieniu do poszukiwań i eksploatacji wód leczniczych*. Problemy Uzdrawiskowe, z. 5/6 (163/164), s. 65-73.
- Chrzastowski J., 1959 – *Ekshalacje CO₂ w rejonie Krynicy i ich możliwości eksploatacyjne*. Zesz. Nauk. AGH nr 20, Zesz. Specj. nr 2, VIII Zjazd Naukowy Wycho-wanków Uczelni.
- Chrzastowski J., 1965 – *Ekshalacje metanu w Rabce Zdroju na tle budowy geologicznej*. Zesz. Nauk. AGH Nr 81, Geologia z. 6, s. 75-99.
- Chrzastowski J., 1969 – *Wycieczka 25. Złockie – Jastrzębik – Powroźnik*. [w:] Unrug R. (red.) – *Przewodnik geologiczny po zachodnich Karpatach fliszowych*. Wyd. Geol., Warszawa, s. 235-246.
- Chrzastowski J., 1979 – *Wycieczka 22. Złockie – Jastrzębik – Powroźnik*. [w:] Unrug R. (red.) – *Przewodnik geologiczny – Karpaty fliszowe między Olzą a Dunajcem*. Wyd. Geol., Warszawa, s. 234-244.
- Chrzastowski J., 1992 – *Muszyna – Złockie. Budowa geologiczna, wody mineralne i ekshalacje CO₂*, Przewodnik LXIII Zjazdu Pol. Tow. Geol., Koninki, 17-19.09.1992, s. 131-134.
- Chrzastowski J., Ostrowicka H., 1979 – *Budowa geologiczna i surowce balneologiczne regionu muszyńskiego*. [w:] *Sądecczyzna południowo-wschodnia*, t. II. Zeszyty Naukowe UJ, DVI. Prace Historyczne z. 60, s. 11-44.
- Chrzastowski J., Węclawik S., 1983 – *Występowanie i wykorzystanie wód mineralnych Karpat oraz ich przedpola*. Gosp. Sur. Mineral., t. 2, z. 3-4, s. 457-467.
- Chrzastowski J., Węclawik S., 1992 – *Surowce balneologiczne z obszaru płaszczowiny magurskiej (Karpaty Polskie)*. Przegląd Geologiczny, nr 7, s. 417-429.
- Chrzastowski J., Węclawik S., Rajchel L., Poprawa D., 1991 – *Występowanie gazów towarzyszących wodom mineralnym Karpat w aspekcie ich wykorzystania dla celów balneologicznych i w przemyśle*. Instytut Geologii i Surowców Mineralnych AGH, Kraków (maszynopis).
- Ciężkowski W., 1983 – *Jednostka hydrogeologiczna szczaw Gór Izerskich*. Kwartalnik Geologiczny, t.27, nr 3, s. 595-604.
- Ciężkowski W., 1990 – *Studium hydrogeochemii wód leczniczych Sudetów polskich*. Prace Nauk. Inst. Geotechn. PWr. 60, Monografie 19.
- Ciężkowski W., 1992 – *Sprawozdanie z prac nad czyszczeniem odwiertu Pieniawa Józefa 2 w Polanicy Zdroju w dniu 20.06.1992 r.* ZBU Zdroje, Wrocław (maszynopis).
- Ciężkowski W., 2000 – *Wody lecznicze Ziemi Kłodzkiej*. [w:] Ciężkowski W., Dębicki J., Gładkiewicz R. (red.) – *Zdroje Ziemi Kłodzkiej. Historia, przyroda, kultura, przyszłość*. Wrocław-Kłodzko, s. 77-91.
- Ciężkowski W., 2001 – *O potrzebie uznania wybranych źródeł w Sudetach za pomniki przyrody*. [w:] Bocheńska T., Staško S. (red.) – *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. X, cz. 2. Sudety, Wrocław, s. 483-486.
- Ciężkowski W., Kucharski M., 1993 – *Początki i dzieje rozlewnictwa*. [w:] Ciężkowski W., Poprawski L., Limisiewicz P., Kucharski M. (red.) – *Butelkowane wody mineralne Polski*. Wrocław, s. 22-32.

- Ciężkowski W., Rosińska-Wilczek G., 1997 – *Powódź z lipca 1997 r. a złoża wód leczniczych południowej Polski*. [w:] *Szkolenie służby geologicznej resortu zdrowia i opieki społecznej, Krynica 8-12.1997*. MZiOS i in., Warszawa-Krynica, s. 40-42.
- Ciężkowski W., Sadowska M., 1987 – *CO₂ in acidulous waters of the Bystrzyckie and Orlickie Mountains and their forefields – trial of quantitative approach*. XXIII^{ème} Congrès Intern. de Technique Hydrothermale, Recueil des rapports, vol. 1. Karlovy Vary, 30.11-3.12.1987, s. 429-434.
- Ciężkowski W., Józefko I., Schmalz A., Witczak S. i in., 1999a – *Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne wód leczniczych i dwutlenku węgla (jako kopaliny towarzyszącej) ze złoża w uzdrowisku Krynica oraz ustalająca zasoby dyspozycyjne wód podziemnych (zwykłych oraz leczniczych i o właściwościach leczniczych) w zlewni Kryniczanki*. Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Ciężkowski W., Cisek J., Porwisz B., Żak S., 1999b – *Dwutlenek węgla w powietrzu glebowym na obszarze zlewni Muszynki w Beskidzie Śląskim w świetle wstępnych badań*. [w:] *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. IX, Warszawa-Kielce, s. 395-397.
- Ciężkowski W., Gröning M., Leśniak P.M., Weise S.M., Zuber A., 1992 – *Origin and age of thermal waters in Cieplice Spa, Sudeten, Poland, inferred from isotope, chemical and noble gas data*. J. Hydrol. 140: s. 89-117.
- CIOP, 1999 – Centralny Instytut Ochrony Pracy: *Dwutlenek węgla CO₂ 0224*. Warszawa.
- Cisek J., 1998 – *Inwentaryzacja źródeł wód leczniczych i mineralnych, ekshalacji CO₂ oraz ujęć wierconych ujmujących wody lecznicze i mineralne w rejonie Tylicza k. Krynicy w woj. nowosądeckim*. ZPWM Multico, Tylicz (maszynopis).
- Cisek J., Kowalski J., Mądry J., Porwisz B., Radwan J., Zuber A., 1998 – *Zbiórca dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód podziemnych (zwykłych, mineralnych i leczniczych) eksploatowanych przez ZPWM Multico*. ZPWM Multico, Tylicz (maszynopis).
- Cisek J., Kucharski M., Leśnik S., [2000] – *Wody mineralne i lecznicze na terenie Poradzkiego Parku Krajobrazowego*. [w:] *Wody mineralne i lecznicze południowej Ślązczyzny i ich wykorzystanie w rozlewnictwie*. Krajowa Izba Gospodarcza „Przemysł Rozlewniczy”, Warszawa, s. 7-66.
- Codex Diplomaticus Silesiae*, Bd. XXI: *Schlesiens Bergbau und Hüttenwesen. Urkunden und Akten (1529-1740)*, hrsg. v. K. Wutke, Breslau 1901, s. 16, nr 460.
- Czabaj W., 2000 – *Badanie wpływu eksploatacji węgla i likwidacji kopalni zagłębia wałbrzyskiego na wody lecznicze Szczawna Zdroju*. Praca doktorska, Wydział Górniczy AGH, Kraków (maszynopis).
- Czerski M., Wojtkowiak A., 1992 – *Szczawy termalne w Grabinie. III Konferencja: Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski*, Pokrzywna 10-12.09.1992. Sudety, Wrocław, s. 21-28.
- Czerski M., Fistek J., Rafalski Z., Wojtkowiak A., 1990 – *Aneks do Dokumentacji zasobów termalnej wody mineralnej w kat. C w Grabinie, gm. Niemodlin, woj. opolskie (otwór Odra 5/I)*. PIG, Wrocław (maszynopis).
- Dębski W., Guterch B., Lewandowska H., Labak P., 1997 – *Earthquake sequences in the Krynica region, Western Carpathians, 1992-93*. Acta Geoph. Pol., 45, 4, s. 255-290.

- Dominikiewicz M., 1951 – *Wody mineralne Polski*. PZWL, Warszawa.
- Dowgiałło J., 1969a – *Hydrogeologia wód leczniczych*. [w:] Dowgiałło J., Karski A., Potocki I. (red.) – *Geologia surowców balneologicznych*. Wyd. Geol., Warszawa, s. 9-142.
- Dowgiałło J., 1969b – *Występowanie wód leczniczych w Polsce*. Ibidem, s. 143-212.
- Dowgiałło J., Płochniewski Z., Szpakiewicz M., 1974 – *Mapa wód mineralnych Polski, 1:1.500.000*. Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Dowgiałło J., 1978 – *Pochodzenie dwutlenku węgla w szczawach Karpat i Sudetów na obszarze Polski*. Biul. Inst. Geol. 312, s. 191-214.
- Dowgiałło J., Hałas S., Lis J., Szaran J., 1978 – *The isotopic composition of carbon in mineral waters of the Polish Flysch Carpathians*. Bull. Acad. Pol. Sc., Sér. Sc. de la Terre, v. 23, no 2, s. 9-17.
- Dowgiałło J., 1980 – *Poligenetyczny model karpaccich wód chlorkowych i niektóre jego konsekwencje. Współczesne problemy hydrogeologii regionalnej*, Jachranka 12-14.12.1980. Uniwersytet Warszawski, s. 275-290.
- Dowgiałło J., Kulikowska J., 1972 – *Hydrogeologiczne badania stacjonarne ujęć wód leczniczych w uzdrowiskach polskich*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 1(61), s. 109-158.
- Dowgiałło J., Leśniak P.M., 1987 – *Jeszcze o genezie wód chlorkowych w Karpatach fliszowych*. Przegląd Geologiczny, nr 7, s. 372-373.
- Dowgiałło J., Hałas S., Lis J., Szaran J., Żuk W., 1973 – *The isotopic composition of carbon and the of CO₂ in some Sudetic acidulous water*. Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. de la Terre, v. 21, no 2, s. 89-97.
- Duliński M., 1999 – *Problem składu izotopowego dwutlenku węgla w wodach leczniczych Krynicy*. Przegląd Geologiczny, nr 6, s. 567-570.
- Duliński W., 1968 – *Dobór optymalnych warunków wydobywania wód mineralnych za pomocą sprężonych gazów w warunkach złoża Krynica*. Zesz. Nauk. AGH, Górnictwo, z. 20.
- Duliński W., 1978 – *Model zagospodarowania odwiertów wód leczniczych o różnych sposobach ich eksploatacji na przykładzie sanatorium „Metalowiec” w Złockiem*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 1 (123), s. 117-130.
- Duliński W., Kornacka J., 1968 – *Zagadnienie racjonalnej eksploatacji wód leczniczych w uzdrowisku Krynica*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 5 (42), s. 95-111.
- Duliński W., Kraszewska-Ropa C., 1978 – *Próba teoretycznego określenia możliwości uzyskania samoczynnej eksploatacji zgazowanych wód leczniczych*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 2 (124), s. 127-136.
- Duliński W., Rodziewicz B., 1979 – *Einige Probleme zur Gewinnung von Heilwässern vom Aspekt der Versorgung der Naturheilanstalten und Schwimmbecken*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 7/8 (141/142), s. 190-199.
- Duliński W., Ropa C., 1975 – *Badanie przydatności rur polietylenowych do transportu wód leczniczych*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 7 (95).
- Duliński W., Ropa C., 1980 – *Zagospodarowanie wód i gazów leczniczych w rejonie Muszyny*. Górnictwo, R. 4, z. 4, s. 313-323.
- Duliński W., Ropa C., 1981 – *Badania hydrodynamiczne dla potrzeb ujęcia zgazowanych wód mineralnych z odwiertów Wanda i Antoni w Muszynie*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 5/6 (163/164), s. 97-104.

- Duliński W., Ropa C., 1982 – *Wybrane zagadnienia ujęcia dwutlenku węgla w kopalniach węgla kamiennego*. *Górnictwo*, R. 6, z. 1, s. 13-18.
- Duliński W., Ropa C., 1983 – *Opory przepływu mieszaniny wodno-gazowej w rurach wydobywczych*. *Górnictwo*, z. 3, s. 251-264.
- Duliński W., Ropa C., 1984 – *Eksploatacja samoczynna ujęć nagazowanych wód mineralnych*. *Górnictwo*, z. 4, s. 317-325.
- Duliński W., Ropa C., 1985 – *Dwutlenek węgla jako czynnik energetyczny w eksploatacji wód mineralnych*. *Górnictwo*, z. 1, s. 39-47.
- Duliński W., Ropa Cz., 1989 – *Problemy otworowej eksploatacji dwutlenku węgla*, *Zeszyty Nauk. AGH, Wiertnictwo, Nafta, Gaz*.
- Duliński W., Ropa C., 1990 – *Badania ekshalacji CO₂ na terenie uzdrowiskowego obszaru górniczego w Krynicy*. *Zesz. Nauk. AGH nr 1248, Sozol. i Sozotechn.*, z. 27.
- Duliński W., Ropa E.C., 1991a – *Zagospodarowanie wody mineralnej i CO₂ z odwiertów Złockie VI i Złockie VIII*. *Górnictwo*, R. 15, z. 1, s. 45-51.
- Duliński W., Ropa C., 1991b – *Analiza warunków eksploatacji odwiertu Zuber III*. *Zesz. Nauk. AGH nr 1389, Wiertnictwo Nafta Gaz*, z. 8, s. 69-82.
- Duliński W., Ropa C., 1994a – *Eksploatacja, własności i zagospodarowanie naturalnego dwutlenku węgla*, *Zeszyty Nauk. AGH, Górnictwo*, z. 3, s. 195-210.
- Duliński W., Ropa C., 1994b – *Badania hydrodynamiczne w odwiertach Zuber II i Zuber IV*. *Górnictwo*, z. 4, s. 281-289.
- Duliński W., Ropa C., 1996 – *Pomiar i analiza parametrów eksploatacyjnych dla doboru sposobu wydobycia wody mineralnej i CO₂ z odwiertu Krynica 3*. *Górnictwo*, z. 1, s. 21-30.
- Duliński W., Rodziewicz B., Ropa C., 1979 – *Problemy eksploatacji wód leczniczych w uzdrowisku Duszniki*. *Problemy Uzdrowiskowe*, z. 11 (145), s. 151-162.
- Duliński W., Ropa C.E., Rafalski Z., 1983 – *Eksploatacja i magazynowanie wód mineralnych i dwutlenku węgla w uzdrowisku Kudowa Zdrój*. *Problemy Uzdrowiskowe*, z. 5-6 (178/188), s. 79-88.
- Duliński W., Siemek J., Ropa C., 1986 – *Theory and Practice of Well Exploitation of Gas Saturated Mineral Waters*. *Zesz. Nauk. AGH, Wiertnictwo Nafta Gaz*, nr 2, s. 160-179.
- Duliński W., Reško D., Ropa C.E., Szarek W., 1993 – *Problemy eksploatacji wody mineralnej na podstawie pomiarów w odwiercie Krynica-1*. *Zesz. Nauk. AGH nr 1496, Sozol. i Sozotechn.*, z. 37, s. 145-154..
- Duliński W., Ropa C.E., Reško D., Szarek W., 1992 – *Hydro- i termodynamiczne problemy otworowej eksploatacji wody i CO₂ na przykładzie odwiertu Zuber I w Krynicy*. *Zesz. Nauk. AGH nr 1440, Sozol. i Sozotechn.*, z. 35, s. 61-74.
- Duliński W., Ropa C.E., Reško D., Szarek W., 1995 – *Założenia do projektu modernizacji systemu eksploatacji wód mineralnych w uzdrowisku Krynica*. [w:] *Współczesne problemy hydrogeologii*, t. VII, cz. 1, Kraków-Krynica, s. 109-116.
- Duliński W., Witczak S., Ropa C., Reško D., Szarek W., Schmalz A., 1999 – *Badania złożowe w odwiertach Zuber w Krynicy oraz problem odsiarczania dwutlenku węgla z tych ujęć*. *Przegląd Geologiczny*, vol. 47, nr 6, s. 584-590.
- Dulski K., Piecuch A., 1994 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód podziemnych dla celów leczniczych w Wysowej*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).

- Dvořák J., Kvet R., 1974 – *Relation of the occurrences of CO₂ and young volcanics to the thickness of the earth's crust*. Sbor. Geol. Ved, Řada Geol., 26.
- Dzieniewicz M., Sechman H., 1998a – *Method of and set for manually sampling gas from superficial layers of soil*. Patent nr PL 318479.
- Dzieniewicz M., Sechman H., 1998b – *Anvil of a soil testing impact probe*. Wzór użytkowy nr PL 1064466U.
- Evans W., Kling G., Tuttle M., Tanyileke G., White L., 1993 – *Gas buildup in Lake Nyos, Cameroon: the recharge process and its consequences*. Applied Geochemistry, No 8, s. 207-221.
- Fachveiband, 1984 – *Eigenschaften der Kohlensäure*, Kohlensäure-Industrie e.V., Koblenz.
- Fischer O., Fischerová E., 1987 – *Revision des Haertl-Verfahrens zur Bestimmung von gelästem Kohlendioxid in Mineralwässern*. XIII Mezinárodní Kongres Lázeňské Techniky. Karlovy Vary, ČSSR, 30.11-3.12.1987. Sborník přednášek, 1, s. 436-443.
- Fistek J., 1960 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Długopola Zdroju*. PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Fistek J., 1966 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Polanicy Zdroju*. PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Fistek J., 1967a – *Wody mineralne Świeradowa Zdroju*. Przew. XL Zjazdu Pol. Tow. Geol. Wyd. Geol., Warszawa, s. 76-77.
- Fistek J., 1967b – *Rekonstrukcja ujęć szczawy w Długopolu Zdroju*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 4(36), cz. II, s. 598-622.
- Fistek J., 1970 – *Szczawy Kotliny Kłodzkiej*. Praca doktorska, Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego (maszynopis).
- Fistek J., 1973 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Czerniawy Zdroju*. PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Fistek J., 1974 – *Dokumentacja hydrogeologiczna ujęcia szczawy w Szczawinie z utworów prekambryjskich*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Fistek J., 1975a – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód podziemnych ujętych otworami 1, 3a i 13 w Świeradowie Zdroju*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Fistek J., 1975b – *Stare Rochowice koło Bolkowa – wody lecznicze*. Przew. XLVII Zjazdu Pol. Tow. Geol. Wyd. Geol., Warszawa, s. 285-288.
- Fistek J., 1977 – *Szczawy Kotliny Kłodzkiej i Gór Bystrzyckich*. Biul. Geol. UW, t. 22, s. 61-115.
- Fistek J., 1979 – *Wody lecznicze i mineralne oraz peloidy*. [w:] Dziedzic K. i in. (red.) – *Surowce mineralne Dolnego Śląska*. Ossolineum, s. 430-442.
- Fistek J., 1987 – *Jedlina Zdrój. Wody zmineralizowane typu szczaw*. Przew. XLVIII Zjazdu Pol. Tow. Geol., Warszawa, s. 236-237.
- Fistek J., Dowgiałło J., 1961 – *Zagadnienie projektowania granic ochrony górniczej i sanitarnej źródeł wód i gazów leczniczych*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 1-2 (8-9), s. 101-109.
- Fistek J., Fistek A., 1998 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód leczniczych (szczaw) Dusznik Zdroju*. Usługi Projektowe i Badania Geologiczno-Hydrogeologiczne Dr Józef Fistek, Wrocław (maszynopis).

- Fistek J., Gierwielaniec J., 1983 – *Problematyka hydrogeologiczna zapadliska Kudowy. II Ogólnopolskie Sympozjum: Współczesne problemy hydrogeologii regionalnej, Łądek Zdrój 13-16.10.1982.* Wyd. UW, s. 240-261.
- Fistek J., Głombik J., 1987 – *Udział przedsiębiorstwa robót górniczych w pracach hydrogeologicznych związanych z ujmowaniem źródeł wód leczniczych.* [w:] *25 lat górnictwa uzdrowiskowego*, Krynica. Wyd. AGH, Kraków, s. 101-118.
- Fistek J., Iwanowski S., 1969 – *Dokumentacja hydrogeologiczna i projekt badań hydrogeologicznych dla ujęcia wód leczniczych w Świeradowie Zdroju.* PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Fistek J., Szarszewska Z., 1969 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych ujętych odwiertami 1, 2, 4, 5 i 6 w Starych Rochowicach.* PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Fistek J., Tešiorowska H., 1969 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Szczawna Zdroju.* PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Franko O., Kolářova M., 1985 – *Mapa mineralnych vôd CSSR, 1:500.000.* Geologický Ústav Dionýza Štúra, Ústredni Ústav Geologický, Bratislava-Praha.
- Franko O., Gazda S., Michalicek M., 1975 – *Tvorba a klasifikácia mineralnych vôd Zapadných Karpát.* Geologický Ústav Dionýza Štúra, Bratislava.
- Fresenius R., Grünhut L., 1914 – *Apparat zur angenäherten bestimmung des freien Kohlendioxyds in Mineral Wassern.* Zeitschrift für Analytische Chemie, LIII, s. 265-275.
- Gadomski A., 1934 – *Z fizjografji dorzecza Popradu.* Wiad. Służby Geograf., 8/1, s. 37-64.
- Gawliczek J., 1977 – *Poradnik encyklopedyczny ratownictwa górniczego.* Wyd. Śląsk, Katowice.
- Geschwendt F., 1939 – *Der vorgeschichtliche Mensch und die Mineralquellen des gesamt-schlesischen Raumes.* Altschlesien, Bd 8, s. 166-193.
- Goebel S., 1963 – *Analizy chemiczne wód mineralnych Polski.* T. 1 i 2. Wyd. Geol., Warszawa.
- Gomółka E., Szaynok A., 1997 – *Chemia wody i powietrza.* Wyd. PWr., Wrocław.
- Gonet A., Macuda J., 1995 – *Wiertnictwo hydrogeologiczne.* Wyd. AGH, Kraków.
- Górniok A., Latour T., Jastrzębska B., Glinka M., 1977 – *Badania nad metodyką oznaczeń stosowanych w chemicznej analizie wód leczniczych.* Problemy Uzdrowiskowe, z. 5/6 (115/116), s. 97-112.
- Grabowska-Olszewska B., Siergiejew J.M., 1977 – *Gruntoznawstwo.* Wyd. Geol., Warszawa.
- Grochmalicka J., 1967 – *Właściwości redukująco-utleniające wód mineralnych ze szczególnym uwzględnieniem kwasu l-askrobowego jako wskaźnika zmian zachodzących w danej wodzie.* Problemy Uzdrowiskowe, z. 5 (37), cz. I.
- Grodecki R., 1949 – *Księga Henrykowska.* Poznań-Wrocław.
- Grzegorzewski D., 1999 – *Zmiany parametrów fizycznych i chemicznych w czasie eksploatacji złoża wód leczniczych Czerniawy Zdroju.* Praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Grzeškowiak W., Limisiewicz P., Poprawski L., Wąsik M., 1994 – *Dokumentacja hydrogeologiczna ujęcia wód podziemnych z utworów kredowych dla rozlewni wód*

- mineralnych w Gorzanowie (otwory 2 i 4b)*. PPUH Hydrogeo Sp. z o.o., Wrocław (maszynopis).
- Hacquet B., 1796 – *Neueste physikalisch-politiche Reisen in den Jahren 1794 und 95 durch die Dacischen und Sarmatischen oder Nordlichen Karpathen*. Vierter Theil. Nürnberg.
- Hem J. D., 1985 – *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*, Wyd. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254.
- Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B., 1976 – *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady Warszawa.
- Hoefs J., 1987 – *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag.
- Hordejuk T., Płochniewski Z., 1986 – *Warunki występowania i zasoby szcaw termalnych w Grabinie koło Niemodlina. I Konferencja: Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski, Bierutówice 17-19.09.1986*. Prace Nauk. Inst. Geotech. PWr. 49, Konferencje 21, s. 75-79.
- Hubicka-Ptasińska M., Ratajczak T., Węclawik S., 1984 – *Ochry ze źródeł wód mineralnych w dorzeczu Popradu (polskie Karpaty fliszowe)*. Geologia, T. 10, z. 3, s. 55-87.
- Hunter K. A., 1999 – *Direct disposal of liquified fossil fuel carbon dioxide in the ocean, Mar*. Freshwater Res. 50, s. 755-60.
- Ignys P., 2001 – *Analiza wpływu czynników atmosferycznych na stężenia gazów rozpuszczonych w wodach leczniczych Świeradów Zdroju i Czerniawy Zdroju*. Praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- IPCC, 1995 – *Climate Change 1995. Intergovernmental Panel of Climate Change, Working Group I*. Cambridge University Press. Cambridge 1996.
- Jarocka A. (red.), 1970 – *Analizy fizykochemiczne wód leczniczych uzdrowisk polskich wykonane w 1968 r.* Problemy Uzdrawiskowe, z. 1(49).
- Jarocka A. (red.), 1976 – *Analizy fizyczno-chemiczne wód leczniczych, wód stołowych, borowin wykonane w 1975 r.* Problemy Uzdrawiskowe, z. 9/12.
- Jetel J., 1968 – *Hlavní zákonitosti výskytu minerálních vod Asie a Evropy. [w:] Hydrogeologie, XXIII mezinárodní geologický kongres, Praha, Brno, Čes. ved. techn. vodohosp. spol. 1969*, s. 27.
- Jetel J., Rybářová L., 1979 – *Minerální vody Východočeského kraje*. Praha, ÚÚG.
- Józefko I., 1997 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów dyspozycyjnych i eksploatacyjnych wód podziemnych (zwykłych i leczniczych) na obszarze miasta Szczawnica i gminy Krościenko nad Dunajcem*. Przedsiębiorstwo Geologiczne S.A., Kraków (maszynopis).
- Józefko I., 2000 – *Zakłócenie reżimu hydrogeologicznego ujęć wód leczniczych w Szczawnicy pod wpływem czynników naturalnych i antropogenicznych. [w:] Szkolenie Uzdrawiskowej Służby Geologicznej, Kołobrzeg 14-16.12.2000*. Uzdrawisko Kołobrzeg S.A., s. 11-15.
- Józefko I., Operacz T., 2000 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód o właściwościach leczniczych ujętych otworem L-4 w Leluchowie*. PBG Geoprofil, Kraków (maszynopis).
- Józefko I., Operacz T., 2001a – *Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne wód leczniczych ujętych otworami SL-2, Z-6 i Z-8 w Złockiem i SL-3 w Szczawniku, gm. Muszyna*. PBG Geoprofil, Kraków (maszynopis).

- Józefko I., Operacz T., 2001b – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód leczniczych ujętych otworami „Stanisław” i „Józef” w Muszynie*. PBG Geoprofil, Kraków (maszynopis).
- Józefko I., Operacz T., 2002 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód leczniczych ujętych otworami IN-1, IN-2 i IN-3 w Muszynie*. PBG Geoprofil, Kraków (maszynopis).
- Józefko I., Bielec B., Operacz T., Zuber A., 1999 – *Dokumentacja hydrogeologiczna określająca warunki zasilania oraz zasady ochrony jakości i zasobów wód leczniczych w rejonie Szczawy wraz z oceną zasobów dyspozycyjnych wód zwykłych*. PBG Geoprofil, Kraków (maszynopis).
- Kačura G., 1980 – *Minerální vody Severočeského kraje*. ÚÚG, Praha.
- Kalembkiewicz J., Lubczak J., Lubczak R., 1996 – *Nazwy związków chemicznych*. Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów.
- Kampe R., 1962 – *Heilquellentechnik*. [w:] Amelung W., Evers A. (red.) – *Handbuch der Bäder- und Klimaheilkunde*. Schattauer, Stuttgart, s. 113-124.
- Kazimierski B., Sadurski A. (red.), 1999 – *Monitoring osłony ujęć wód podziemnych – Metody badań*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- [Kerkis] Керкис Е.Е., 1956 – *Методика определения статических и динамических уравнений воды в глубоких буровых скважинах при газопровлечениях*. Вопросы Нефтепоисковой Гидрогеологии. Москва.
- Kiełczawa B., 2001 – *Wody zmineralizowane Gorzanowa*. Praca doktorska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Kleczkowski A., Rózkowski A. (red.), 1997 – *Słownik hydrogeologiczny*. TRIO, Warszawa.
- Kochański J. W., 2000 – *Kompendium balneoterapii*. Wrocław.
- Kojima T., 1998 – *The carbon dioxide problem: integrated energy and environmental policies for the 21st century*. Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam.
- Kolago C., Płochniewski Z., Pich J., 1971 – *Mapa wód mineralnych Polski, 1:1.000.000*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Koleśnik I., 1999 – *Analiza wyników pomiarów stacjonarnych wód leczniczych Iwonicza Zdroju*. Praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Koleśnik A., 1999 – *Zmienność w czasie parametrów wód leczniczych Rymanowa Zdroju*. Praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Konferencja ..., 1955 – *Konferencja naukowo-techniczna nt. Techniki rekonstrukcji odwiertów z wodami mineralnymi. Kraków 7.06.1955 r.* Stow. Nauk.-Techn. Inżynierów i Techników Przemysłu Naftowego, Kraków.
- Kopff L., 1890 – *Zakład zdrojowo-kąpielowy w Krynicy*. Kraków.
- Kotarba M., 1988 – *Geochemiczne kryteria genezy gazów akumulowanych w serii węglonośnej górnego karbonu niecki wałbrzyskiej*. Zeszyty naukowe AGH, Geologia 42.
- Kotarba M.J., 2001 – *Composition and origin of coalbed gases in the Upper Silesia and Lublin basins, Poland*. Organic Chemistry 32, s. 163-180.
- Kotarba M.J., Rice D.D., 2001 – *Composition and origin of coalbed gases in Lower Silesian basin, southwest Poland*. Applied Geochemistry, 16, s. 895-910.

- Kotarba M.J., Dzieńiewicz M., Korus A., Sechman H., Gogolewska A., Grzybek I., Kominowski K., Płonka A., 2001 – *Zagrożenie gazowe metanem i ditlenkiem węgla w przypowierzchniowej strefie zabudowanego obszaru środkowej części Wałbrzyskiego Okręgu Węglowego związane z likwidacją kopalń*. [w:] Kotarba M.J. (red.) – *Przemiany środowiska naturalnego a ekorozwój*. Wydawnictwo TBPS GEOSFERA, Kraków, s. 185-209.
- Kozłowski J., 1999 – *Mieszanie się wód – podstawowy proces kształtowania się składu chemicznego wód leczniczych Polski*. Praca doktorska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Krajca J., 1977 – *Plyny v podzemních vodách*. SNTL, ALFA, Praha.
- Křířek V., 1987 – *Obrazy z dejin lázeňství*. Avicenum, Praha.
- Krzywina W., 1975 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód leczniczych Szczawnicy*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Krzyżanowski J., 1882 – *Rozbiór chemiczny borowiny i wody dwu źródeł z okolicy Tylicza*. Spraw. Komisji Fizjogr. Akademii Umiejętności, 16, cz. II, s. 255-270.
- Książopolski W., 1970 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód mineralnych Łomnicy Zdroju*. PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Książopolski W., 1971 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód mineralnych Wierchomli*. PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Książopolski W., 1972 – *Wstępne porównanie charakteru wód mineralnych z rejonu doliny Popradu i okolic Krynicy*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 1/61, s. 159-169.
- Kuc T., Zimnoch M., 1998 – *Changes of the CO₂ sources and sinks in a polluted urban area (Southern Poland) over the last decade, derived from the carbon isotope composition*. Radiocarbon, 40, s. 417-423.
- Kucharski M., 1995 – *40 lat Biura Projektów „Balneoprojekt”*. Warszawa.
- Kulikowska J., Barczyk G., 1985 – *Analiza wyników obserwacji stacjonarnych w ujęciach wód leczniczych uzdrowiska Szczawnica Zdrój w latach 1954-84*. Instytut Balneoklimatyczny, Zakład Balneotechniki, Warszawa (maszynopis).
- Kulikowska J., Gawecka A., 1988 – *Analiza wyników obserwacji stacjonarnych w ujęciach wód leczniczych uzdrowiska Rymanów Zdrój*. Instytut Balneoklimatyczny, Zakład Balneotechniki, Warszawa (maszynopis).
- Kunský J., 1956 – *Zjawiska krasowe*. PWN, Warszawa.
- Kurdziel J., 1999 – *Aneks do dokumentacji hydrogeologicznej zasobów eksploatacyjnych wód podziemnych z utworów trzeciorzędowych (fliszowych) ujętych otworami P-I, P-II, P-III w Powroźniku, gm. Muszyna. Aneks dot. weryfikacji zasobów eksploatacyjnych w otworze P-III*. Zakład Wiertniczo-Geologiczny, Kraków (maszynopis).
- Kurdziel J., 2001 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód o właściwościach leczniczych z utworów trzeciorzędowych ujętych otworami nr A-1 i A-2 w Andrzejówce*. Zakład Wiertniczo-Geologiczny, Kraków (maszynopis).
- Květ Ě., 1979 – *The origin of some types of mineral waters in relation to Earth's crust disturbances*. [w:] *Hydrogeochemistry of mineralized waters. Conference of Cieplice Spa (Poland), 1978*. Geological Institute, Warsaw, s. 123-129.
- Lasa J., 1993 – *Wpływ gazów śladowych na klimat Ziemi*. [w:] *Globalne, kontynentalne i lokalne zanieczyszczenia atmosfery*. Polski Klub Ekologiczny, Cykl: Problemy ekologiczne Krakowa 16, Wydawnictwo AGH, Kraków, s. 5-16.

- Latour T., 2001 – *Wody z zawartością dwutlenku węgla. Aspekty geochemiczne, biologiczne i technologiczne*. Źródło, s. 26-29.
- Leśniak P., 1979 – *Pochodzenie wód zmineralizowanych płaszczowiny magurskiej w rejonie Wysowej w świetle badań chemicznych i izotopowych*. Praca doktorska, Wydział Geologii UW (maszynopis).
- Leśniak P., 1980 – *The origin of chloride waters at Wysowa, West Carpathians. Chemical and isotopic approach*. Acta Geol. Pol., Vol. 30, No. 4, s. 519-550.
- Leśniak P.M., 1985 – *Open CO₂-underground water system in West Carpathians – chemical and isotopic evidence*. Chem. Geol., 49, s. 275-286.
- Leśniak P.M., 1998 – *Origin of carbon dioxide and evolution of CO₂-rich waters in the West Carpathians, Poland*. Acta Geol. Pol., 48, 3, s. 343-366.
- Leśniak P. M., 1999 – *Pochodzenie dwutlenku węgla i helu na obszarze zachodnich Karpat fliszowych*. Przewód habilitacyjny na podstawie prac: Leśniak i in. (1997) oraz Leśniak (1998); Wydział Geologii UW.
- Leśniak P. M., Sakai H., Ishibashi J., Wakita H., 1997 – *Mantle helium signal in the West Carpathians, Poland*. Geochem. J., vol. 31, nr 6, s. 383-394.
- Liber-Madziarz E., 2001 – *Zmienność wydajności ujęć wód leczniczych eksploatowanych samoczynnie ze złóż sudeckich*. Praca doktorska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Lis J., Hałas S., 1980 – *Preliminary results of stable carbon isotopes studies in Sudetic and Carpathian mineral waters*. ZFI-Mitteilungen, 29, s. 69-82.
- Łaukajtys T., 1973 – *Metody pomiarów i kontroli jakości wody nasyconej CO₂ i kąpieli kwasowęgłowych*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 7 (73), s. 207-227.
- Maciączyk K., Maciączyk P., Ciężkowski W., Liber-Madziarz E., Szarek W., 1997 – *Charakterystyka podstawowych parametrów eksploatacyjnych wód leczniczych Muszyny i Złockiego*. Mat. Szkolenia Służby Geologicznej Resortu Zdrowia i Opieki Społecznej, Krynica, 8-10.12.1997, s. 81-87.
- Maciączyk P., 1997 – *Charakterystyka wód leczniczych Złockiego*. Praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Macioszczyk A. 1987 – *Hydrogeochemia*, Wyd. Geol., Warszawa.
- Macioszczyk T., Rodzoch A., Frączek E., 1994 – *Projektowanie stref ochronnych źródeł i ujęć wód podziemnych*. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Departament Geologii. Warszawa.
- Macura J., 1881 – *Rozbiór chemiczny trzech nowych źródeł w Krynicy przez dra H. Dietricha*. Czasopismo Towarzystwa Aptekarskiego, R. X, s. 181-183.
- Madeyski A., (red.), 1953 – *Dokumentacja naukowo-techniczna źródeł wód mineralnych uzdrowiska Szczawnó*. Szczawnó Zdrój (maszynopis).
- Madeyski A., 1958 – *Urządzenia eksploatacyjne dla wód leczniczych i Urządzenia do gazów leczniczych*. [w:] Jastrzębski L., Madeyski A., Potocki I. (red.) – *Podstawy balneotechniki*. Arkady, Warszawa, s. 171-268.
- Madeyski A., 1972 – *Działalność Zakładu Techniki i Geologii Uzdrowiskowej Instytutu Balneoklimatycznego w latach 1964-1971*. Problemy Uzdrowiskowe, z. 2 (62), s. 193-204.
- Madeyski A., 1979 – *Podstawy inżynierii uzdrowiskowej*. Arkady, Warszawa.
- Marzec A., 2001 – *Nadmierna emisja dwutlenku węgla – inne oblicze globalizacji*. Nafta-Gaz, nr 5, s. 253-260.

- Maxwell L.E., Sofer Z., 1982 – *Carbon isotope fractionation factors of the carbon dioxide-carbonate system and their geochemical implications*. [w:] Forster H.L., Hezinger K. (Eds) – *Stable Isotopes*. Anal. Chemistry Symp. Ser., 11, Elsevier, Amsterdam, s. 127-134.
- Michel G., 1997 – *Mineral- und Thermalwässer – Allgemeine Balneogeologie*. Lehrbuch der Hydrogeologie Band 7. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart.
- Mogalla [G. P.], 1799 – *Gesundbrunnen zu Cudowa und Reinerz*. Breslau.
- Mularczyk S., 2000 – *Charakterystyka parametrów eksploatacyjnych wód leczniczych i gazów towarzyszących w złożu Duszniki Zdrój*. Praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Murray C. N., Visintini L., Bidoglio G., Henry B., 1996 – *Permanent storage of carbon dioxide in the marine environment; the solid CO₂ penetrator*. Energy Convers. Mgmt Vol. 37, Nos 6-8, s. 1067-1072.
- Nicholson K., 1993 – *Geothermal fluids*. Springer Verlag, Berlin.
- Niewiadomski W., 1997 – *Zasoby eksploatacyjne wód leczniczych na przykładzie wód Polanicy Zdroju*. Praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Nowak J., 1938 – *Die Frage der Grenzen des Polnischen Oelbeckens der Flyschzone*. Bull. Intern. Acad. Sci. Pol., Cl. Math. Nat., Ser. A, No 7-7: s. 354-365.
- Oberc J., 1972 – *Budowa geologiczna Polski*, t. IV, *Tektonika*, cz. 2, *Sudety i obszary przyległe*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Ochrona Środowiska*, 2000 – *Informacje i opracowania statystyczne*. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
- Olearczyk R., 2001 – *Wpływ czynników atmosferycznych na wody lecznicze Wysowej*. Praca inżynierska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Omiński T., 2001 – *Możliwość wykorzystania wód leczniczych Wysowej w różnych gałęziach gospodarki*. Praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (maszynopis).
- Operacz T., Józefko I., 1999a – *Projekt prac geologicznych na wykonanie otworów poszukiwawczych w celu ujęcia wód leczniczych w Muszynie (os. Wapienne-Rusinów) w obrębie obszaru górniczego „Muszyna II”*. PBG Geoprofil, Kraków (maszynopis).
- Operacz T., Józefko I., 1999b – *Projekt prac geologicznych na wykonanie otworów poszukiwawczo-rozpoznawczych CS-1, CS-2, CS-3 w celu ujęcia wód leczniczych w miejscowości Szczawnik, gm. Muszyna*. PBG Geoprofil, Kraków (maszynopis).
- Operacz T., Józefko I., 1999c – *Projekt prac geologicznych na wykonanie otworów poszukiwawczo-rozpoznawczych w celu ujęcia wód leczniczych w miejscowości Żegiestów, gm. Muszyna*. PBG Geoprofil, Kraków (maszynopis).
- Oszczytko N., 1995 – *Budowa geologiczna*. [w:] Warszyńska J. (red.) – *Karpaty polskie*. Uniwersytet Jagielloński, Kraków, s. 15-22.
- Oszczytko N., 1998 – *The Western Carpathian Foredeep – development of the foreland basin in front of the accretionary wedge and its burial history (Poland)*. Geologica Carpathica, Vol. 49, No. 6, s. 415-431.
- Oszczytko N., Zuber A., 2002 – *Diagenetic component in mineral waters of the Polish Outer Carpathians: A Krynica Spa case study*. Geologica Carpathica, Vol. 53 (w druku).

- Oszczytko N., Poprawa D., Karwan K., 1982 – *Atlas wód pitnych i mineralnych rejonu Krynicy*. Instytut Geologiczny, Oddział Karpacki (maszynopis).
- Paczyński B., Płochniewski Z., 1996 – *Wody mineralne i lecznicze Polski*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Pagaczewski J., 1972 – *Catalogue of earthquakes in Poland in 1000-1970 years*. Mat. i Prace Inst. Geofiz. PAN, Vol. 51, s. 3-36.
- Petrycy J.I., 1635 – *O wodach w Druzbaku y Łęckowej. O zążywaniu ich, y pożytkách przeciwwko ktorym chorobom są pomocne*. Kraków.
- Pilich A., 1982 – *Analiza wyników obserwacji stacjonarnych wykonywanych w ujęciach wód leczniczych Szczawna Zdroju w latach 1967-81*. Instytut Balneoklimatyczny, Zakład Balneotechniki, Warszawa (maszynopis).
- Poprawa D., 1970 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód podziemnych z utworów kredowych w rejonie łuski Bystrego*. Instytut Geologiczny, Oddział Karpacki, Kraków (maszynopis).
- Poprawa D., 1979 – *The origin of CO₂ from Polish Carpathians and its relation to tectonics of that region. Hydrogeochemistry of mineralized waters, Conference of Cieplice Spa, 1978*. Instytut Geologiczny, Warszawa, s. 150-155.
- Poprawa D., Morgiel J., 1977 – *Badania nad występowaniem wód mineralnych w warstwach ciężkowickich w rejonie Rymanowa Zdroju wraz z dokumentacją zasobów wód mineralnych otworów Rymanów Zdrój IG-1 i Rymanów Zdrój IG-2*. Instytut Geologiczny, Oddział Karpacki, Kraków (maszynopis).
- Poprawa D., Węclawik S., Witek K., 1990 – *Monografia hydrogeologiczna obszaru występowania wód mineralnych typu szczaw w rejonie centralnej części Karpat polskich*. Oddział Karpacki PIG, Kraków (maszynopis).
- Poprawski L., Filbier P., 1997 – *Analiza możliwości wznowienia eksploatacji wód leczniczych w uzdrowisku Jedlina w świetle nowych badań hydrogeologicznych*. [w:] Górski J., Liszkowska E. (red.) – *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. VIII. Wind, Wrocław, s. 375-379.
- Poprawski L. i in., 1997 – *Dokumentacja zasobów dyspozycyjnych i eksploatacyjnych wód podziemnych (zwykłych i leczniczych) na obszarze gmin uzdrowiskowych Krynica, Muszyna, Piwniczna*. PPUH HYDROGEO, Wrocław (maszynopis).
- Porowski A., 2001 – *Chemical indicators of the origin of mineralized waters in the Central Carpathian Synclinorium*. [w:] Bocheńska T., Staśko S. (red.) – *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. X, cz. 2. Sudety, Wrocław, s. 397-404.
- Porwisz B., 2000 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód leczniczych z utworów trzeciorzędowych ujętych dla potrzeb ZENWM „Piwniczanka” Sp. Pracy*. Przedsiębiorstwo Geologiczne S.A., Kraków (maszynopis).
- Pulina M., 1999 – *Kras formy i procesy*, Wyd. Uniw. Śląsk. Katowice.
- Radwan J., 1976 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód podziemnych leczniczych z utworów trzeciorzędowych (fliszowych) ujętych otworami P-I, P-II, P-III w Powroźniku*. Przedsiębiorstwo Geologiczne, Kraków (maszynopis).
- Radwan J., Porwisz B., Zuber A., Kowalski J., Szarek W., 2000 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód leczniczych i wód o właściwościach leczniczych z utworów trzeciorzędowych ujęć eksploatowanych przez*

- ZEWM „Muszynianka” wraz z obszarami zasilania i oceną zasobów wód podziemnych rejonu Muszyna-Milik.* ZUH s.c., Kraków (maszynopis).
- Radwan J., Porwisz B., Zuber A., Kowalski J., Szarek W., 2001 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód leczniczych i wód o właściwościach leczniczych z utworów trzeciorzędowych ujęć eksploatowanych przez „GALICJANKĘ LTD” PPHU Sp. z o.o. wraz z obszarami zasilania i oceną zasobów wód podziemnych rejonu Powroźnika-Jastrzębika.* ZUH s.c., Kraków (maszynopis).
- Rafalski Z., 1971 – *Sprawozdanie z badań złożowych na odwiercie wody mineralnej „Jan Kazimierz” w Dusznikach Zdroju.* PP OTU, Wrocław (maszynopis).
- Rafalski Z., 1973a – *Sprawozdanie z badań złożowych źródła „Jan” w Czerniawie Zdroju.* BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Rafalski Z., 1973b – *Sprawozdanie z przeprowadzonych badań złożowych otworów nr 1 i 9 w Świeradowie Zdroju.* BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Rafalski Z., 1974 – *Sprawozdanie z przeprowadzonych badań złożowych na otworze nr 4 w Czerniawie Zdroju.* BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Rafalski Z., 1975 – *Sprawozdanie z przebiegu badań złożowych na otworze wody mineralnej P-300 w Polanicy Zdroju.* BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Rafalski Z., 1977 – *Sprawozdanie z badań złożowych przeprowadzonych na otworach wody mineralnej nr nr K-200, K-2, K-3 i K-26 w Kudowie Zdroju.* BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Rafalski Z., 1978 – *Sprawozdanie z przeprowadzonych badań złożowych odwiertu Nr 2 w Rymanowie Zdroju.* BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Rafalski Z., 1980 – *Sprawozdanie z przeprowadzonych badań hydrodynamicznych odwiertu „Wielka Pieniawa” w Polanicy Zdroju.* BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Rafalski Z., 1986 – *Sprawozdanie z badań złożowych wykonanych w odwiercie RZ-6 w Rymanowie Zdroju.* BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Rafalski Z., 1993 – *Sprawozdanie z badań złożowych odwiertu nr 39 w Dusznikach Zdroju.* PP ZUK (maszynopis).
- Rafalski Z., Starzyńska D., 1977 – *Sprawozdanie z przeprowadzonych badań złożowych otworu nr 6 w Szczawnie Zdroju.* BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Rajchel J., Chrzastowski J., Rajchel L., 1999 – *Mofeta ze Złockiego k. Muszyny w jednostce magurskiej zewnętrznych Karpat fliszowych.* Przegląd Geologiczny, nr 7, s. 657-665.
- Rajchel L., Rajchel J., 1999 – *Karpackie źródła wód mineralnych i specyficznych – pomnikami przyrody nieożywionej.* Przegląd Geologiczny, nr 10, s. 911-919.
- Rajchel L., Rajchel J., 2000 – *Mofeta i źródła szczaw w okolicach Muszyny.* Almanach Muszyny, Muszyna, s. 89-96.
- Rau L., 1850 – *Die eisenhaltigen Quellen zu Altwasser in Schlesien.* Waldenburg und Altwasser.
- Reško D., – *Kryteria doboru metody eksploatacji i sposobu wykorzystania nągazowanych wód leczniczych w Uzdrawisku Krynica-Żegiestów na przykładzie odwiertów „Tadeusz”, „Mieczysław” i „Żegiestów II”.* Praca doktorska, Wydział Wiertniczo-Naftowy AGH, Kraków (maszynopis).

- Reško D., Duliński W., 1974 – *Niektóre problemy wydobywania nagazowanych wód leczniczych*. Probl. Uzdrow., z 3/4 (81/82), cz. I, s. 149-161.
- Reško D., Duliński W., Szarek W., 1980 – *Zagospodarowanie odwiertu „Mieczysław” dla poprawy bilansu wód leczniczych uzdrowiska Krynica*. [w:] *Problemy eksploatacji wód mineralnych*, Kraków 12.12.1980 r. Komitet Górnictwa PAN, SIITG Zarząd Oddziału w Krakowie, s. 17-25.
- Rodziewicz B., 1976 – *Model uniwersalnego napowierzchniowego zagospodarowania wód i gazów leczniczych na przykładzie uzdrowiska Duszniki Zdrój*. Praca doktorska, Wydział Wiertniczo-Naftowy AGH, Kraków (maszynopis).
- Rokosz J., 1961 – *Racjonalna eksploatacja wód mineralnych o zawartości CO₂ i H₂S*. Probl. Uzdrow., z. 4 (11), s. 82-114.
- Ropa C.E., Duliński W., 1999 – *Ocena możliwości samoczynnego wydobywania i zagospodarowania nagazowanej wody mineralnej z odwiertu K-4a w Krynicy*. Inżynieria Środowiska, t. 4, z. 1, s. 95-102.
- Ropa C.E., Duliński W., 2001 – *Ustalenie parametrów dla uzyskania eksploatacji ciężkiej w odwiercie Zuber III w Krynicy*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz, T. 18/1, s. 173-179.
- Ropa C., Duliński W., Biber S., 1978 – *Rozkład prędkości przepływu mieszaniny wodno-gazowej w pionowych rurach wydobywczych*. Górnictwo, z. 4, s. 279-285.
- Rosińska G., 1967 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Iwonicza i Lubatówki*. PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Rosińska G., 1974 – *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód leczniczych w Złociem k. Muszyny (odwierty nr 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Rosińska G., 1983 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych z odwiertów „Hanna”, „Dziedzilla” i „Krystyna” w Szczawie*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Roszczyński W., Trutwin W., Waclawik J., 1992 – *Kopalniane pomiary wentylacyjne*. Śląsk, Katowice.
- Sadowska M., 1989 – *Zmiany parametrów hydrochemicznych w złożu wód mineralnych spowodowane wadliwą eksploatacją na przykładzie odwiertu J-150 w Jeleniowie*. II Konf.: Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski. Pr. Nauk. Inst. Geotechn. Pol. Wrocław, 58, s. 375-380.
- Sawicki L., 1995 – *Mapa geologiczna regionu dolnośląskiego z przyległymi obszarami Czech i Niemiec, 1:100.000*. Państwowy Instytut Geologiczny.
- Schmaltz A., Reško D., 1981 – *Badania zawartości CO₂ w powietrzu glebowym w szerokim otoczeniu źródła „Jan” w Krynicy*. Arch. UZG Krynica (maszynopis).
- Schwenckfeldt, C., 1600 – *Stripium & Fossilium Silesiae Catalogus*. Lipsiae.
- Skrzypczak R., 1998 – *Wody podziemne*. [w:] Manecki A. (red.) – *Strategia zrównoważonego rozwoju (ekorozwoju) Karpat w granicach województwa nowosądeckiego*. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi PAN, Kraków, t. I, s. 99-170.
- Skulimowski M., 1981 – *Zarys subterraneoterapii*. [w:] Cieniawa T., Skulimowski M., Żebrak J. – *Inhalacje*. PZWL, Warszawa, s.159-200.
- Sławiński A., Sokołowski A., 1967 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Muszyny*. PP OTU, Warszawa (maszynopis).

- Sławiński A., Sokołowski A., 1968 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Żegiestowa*. PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- [Sokolov V.A.] Соколов В. А., 1966 – *Геохимия газов земной коры и атмосферы*. Недра, Москва.
- Sokołowski A., 1971 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Krościenka*. PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Sokołowski A., 1974 – *Dokumentacja hydrogeologiczna złożeń wód mineralnych w Miłku*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Sokołowski A., 1976 – *Próba określenia kierunku i szybkości przemieszczania się dwutlenku węgla w Krynicy na podstawie analizy stacjonarnych pomiarów zawartości tego gazu w wodzie ze źródeł „Jan” i „Słotwinka”*. Problemy Uzdrawiskowe, z. 1/2 (99/100), s. 143-146.
- Sokołowski A., 1978 – *Warunki występowania wód mineralnych rejonu Krynicy*. Problemy Uzdrawiskowe, z. 1 (123), s. 77-94.
- Sokołowski A., 1984 – *Dokumentacja hydrogeologiczna w kat. B i A wody leczniczej ze źródeł Tytus, Klaudia i Celestyna (Aneks nr 2 do Dokumentacji wód leczniczych z utworów eocenu w Rymanowie Zdroju)*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Sokołowski A., Szarszewska Z., 1985 – *Zasoby eksploatacyjne ujęć wody leczniczej „Emma”, „Elin-7”, „Zofia-6”, „Lubatówka-12” i „Lubatówka-14” (Aneks do Dokumentacji hydrogeologicznej wód leczniczych Iwonicza Zdroju i Lubatówki)*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Staszic S., 1815 – *O Ziemiórództwie Karpatów i innych gór i równin Polski*. Warszawa.
- Straburzyński G., 1997 – *Księga przyrodolecznictwa*. PZWL Warszawa.
- Strzelbicki J., 1956 – *Racjonalna eksploatacja wód mineralnych*. Zesz. Nauk. AGH nr 6, Górnictwo z. 3, s. 115-141.
- Systematische..., 1798 – *Systematische Beschreibung aller Gesundbrunnen und Bäder der bekannten Länder vorzüglich Deutschlands*. Jena und Leipzig.
- Szajnocha W., 1891 – *Źródła mineralne Galicji*. Rozprawy Akad. Umiejęt. Ser. 2, nr 2. Kraków, s. 30-140.
- Szajnocha W., 1927 – *Szczawy Karpat Wschodnich*. Kraków.
- Szaran J., 2000 – *Wahania koncentracji i składu izotopowego w atmosferycznym CO₂*. Przegląd Geologiczny, nr 10, s. 941-946.
- Szarszewska Z., 1973 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Krynicy Zdroju*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Szarszewska Z., 1974 – *Dokumentacja hydrogeologiczna ujęcia wód podziemnych Gorzanowa*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Szmytówna M., 1970a – *Krótki zarys historii balneochemii polskiej*. [w:] Szmytówna M. (red.) – *Balneochemia*. PZWL, Warszawa, s. 7-13.
- Szmytówna M., 1970b – *Wody mineralne i Metody badań wód mineralnych*. Ibidem, s. 23-83.
- Szostak L., 1989 – *Wiertnictwo*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Szpakiewicz M., 1980 – *Mapa wód mineralnych centralnej części Karpat polskich, 1:200.000*. Instytut Nauk Geologicznych PAN, Warszawa.
- Szura T., 1964 – *Powierzchniowe zdjęcie gazowe w Krynicy Zdroju*. Pracownia Geologii Złożowej IN. Arch. UZG (maszynopis).

- Szura T., Lenk T., 1962 – *Zdjęcie gazowe CO₂ w rejonie Złockiego i Jastrzębika*. [w:] Bogacz K., Chrzastowski J., 1974.
- Świdziński H., 1939 – *Zarys geologii okolicy Krynicy i Muszyny*. Biul. Inst. Geol. nr 18, s. 88-89.
- Świdziński H. (red.), 1953 – *Dokumentacja naukowo-techniczna źródeł mineralnych w Krynicy*. Kraków (maszynopis).
- Świdziński H., 1965 – *Naturalne ekshalacje dwutlenku węgla w Karpatach polskich*. Rocznik Pol. Tow. Geol., T. XXXV, z. 4, s. 417-427.
- Świdziński H., 1971 – *Budowa geologiczna rejonu Powroźnika*. Zesz. Nauk. AGH nr 309, Geologia z. 15, s. 29-43.
- Świdziński H., 1972 – *Geologia i wody mineralne Krynicy*. Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie, Prace Geologiczne nr 70, s. 1-105.
- Świdziński H., Węclawik S., 1971 – *Wody mineralne rejonu Tylicza na tle budowy geologicznej*. Zesz. Nauk. AGH nr 309, Geologia z. 15, s. 45-69.
- Tajika E., Matsui T., 1992 – *Evolution of terrestrial proto-CO₂ atmosphere coupled with thermal history of the earth*. Earth and Planetary Science Letters, 113, s. 251-266.
- Taylor B.E., 1986 – *Magmatic volatiles: isotopic variation of C, H, and S*. [w:] Valley J.W., Taylor Jr. H.P., O'Neil J.R. (Eds.) – *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*, Reviews in Mineralogy, Am. Min. Soc., Vol. 16: s. 185-225.
- Teisseyre J., 1954 – *Geologia sudeckich wód mineralnych*. Zjazd nauk.-techn.: Zagadnienia racjonalizacji gospodarki i eksploatacji złożowej wód mineralnych w Polsce, Krynica 3-4.09.1954. SITG, Stalinogród, s. 74-96.
- Teşiorowska H., Fistek J., 1971 – *Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Kudowy Zdroju*. PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Teşiorowska H., Fistek J., 1972 – *Dokumentacja hydrogeologiczna szczaw w otworach B-1, B-2, B-3, B-4 w Dusznikach Zdroju*. PP OTU, Warszawa (maszynopis).
- Tkaczenko A., 1974 – *Budowa studzien wierconych*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Ulman-Bortnowska M., 1995 – *Dokumentowanie zbiorników wód podziemnych i ustalenie zasad ochrony obszarów ich zasilania*. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Departament Geologii. Wydawnictwo TRIO, Warszawa.
- Uliasz J., Dudek L., Herman Z., 1984 – *Poradnik zapobiegania i likwidacji erupcji*. Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo. Wyd. Geol., Warszawa.
- Valeš V., Květ R., Pospíšil Z., Řezníček V., 1975 – *Hydrogeochemická prospekce nerostných surovin*. Geologické Práce. Správy, nr 62, s. 121-143.
- Valley J.W., 1986 – *Stable Isotope Geochemistry of Metamorphic Rocks*. [in:] Valley J.W., Taylor Jr. H.P. and O'Neil J.R. (Eds.) – *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. Reviews in Mineralogy, Am. Min. Soc., Vol. 16: s. 445-489.
- Wąsowicz Z., 1925 – *Krynica i jej źródła lecznicze*. Kraków.
- Węclawik S., 1966 – *Wody mineralne płaszczowiny magurskiej na wschód od Krynicy*. Zesz. Nauk. AGH nr 139, XIV Sesja Naukowa, s. 437-461.
- Węclawik S., 1991a – *Kompleksowa metodyka badań ochrony surowców balneologicznych przed oddziaływaniem przemysłu*. Centrum Podstawowych Problemów

- Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Studia i Rozprawy 11, Kraków.
- Węclawik S., 1991b – *Wody mineralne i swoiste*. [w:] Dynowska I., Maciejewski M. (red.) – *Dorzecze górnej Wisły*. PWN, Warszawa-Kraków, s. 301-329.
- Węclawik S., Chrząstowski J., 1967 – *Dokumentacja hydrogeologiczna dla ujęcia wód podziemnych z utworów górnej kredy i paleogenu płaszczowiny magurskiej w Tyliczu, pow. Nowy Sącz*. Inst. Geologii i Surowców Mineralnych AGH (maszynopis).
- Wilk Z., 1969 – *Eksploatacja złóż płynnych surowców mineralnych*. Śląsk, Katowice.
- Wilk Z., Duliński W., Zychowicz Z., 1957 – *Badania wycieków gazowych (CO₂) przy rekonstrukcji odwiertu Zuber II w Krynicy* (maszynopis).
- Williams S.N., Schaefer S.J., Calvache M.L., Lopez D., 1992 – *Global carbon dioxide emission to the atmosphere by volcanoes*. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, Vol. 56, s. 1765-1770.
- Wiśniewska M., 1986 – *Projekt badań geologicznych dla ujęcia CO₂ w rejonie Złockie-Jastrzębik*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Wiśniewska M., 1988 – *Sprawozdanie z badań geologicznych dla ujęcia CO₂ w rejonie Złockie-Jastrzębik*. BP Balneoprojekt, Warszawa (maszynopis).
- Witczak S., Adamczyk A., 1995 – *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. T. II. Biblioteka Monitoringu Środowiska. PIOŚ, Warszawa.
- Witruwiusz – *O architekturze ksiąg dziesięć*. PWN, Warszawa 1956.
- Zeuschner L., 1836 – *O wodach kwaśnych czyli Szczawach w Karpatach*. Pamiętnik Farmaceutyczny Krakowski, T. III, 1836, s. 265-290.
- Zieleniewski M., 1895 – *Znaczenie i ważność narodowo-ekonomiczna szczaw prostych*. Kraków.
- Zuber A., 1987 – *O pochodzeniu wód typu zuber. 25 lat górnictwa uzdrowiskowego, Krynica*. Wyd. AGH, Kraków, s. 37-51.
- Zuber A., Grabczak J., 1985 – *Pochodzenie niektórych wód mineralnych Polski południowej w świetle dotychczasowych badań izotopowych*. Aktualne problemy hydrogeologii. Wyd. AGH, Kraków, s. 134-148.
- Zuber A., Grabczak J., 1987 – *O genezie wód chlorkowych w Karpatach fliszowych (ciąg dalszy polemiki)*. Przegląd Geologiczny, nr 7, s. 366-372.
- Żak S. (w druku) – *Oznaczanie dwutlenku węgla aparatem Karat*.

Normy związane z dwutlenkiem węgla:

- PN-74/C-04547/01 – Oznaczanie wolnego dwutlenku węgla w wodzie.
- PN-74/C-04547/03 – Badanie zawartości dwutlenku węgla. Oznaczanie agresywnego dwutlenku węgla w wodzie.
- PN-74/Z-04095 – Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości dwutlenku węgla. Oznaczanie dwutlenku węgla na stanowisku pracy metodą: ark. 01 – z wodorotlenkiem strontowym, ark. 02 – metodą objętościową aparatem Monogaz-1.
- PN-80/B-01800 – Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Klasyfikacja i określenie środowisk.

- PN-C-84909:1997 – Gazy techniczne. Dwutlenek węgla skroplony, skroplony schłodzony i zestalony.
- PN-Z-11002:1997 – Ujęcia wód mineralnych i leczniczych
- PN-Z-11001-1:1999 – Butelkowane naturalne wody mineralne i lecznicze – Terminologia i klasyfikacja.
- PN-EN 936:2000 – Chemikalia do uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia – Dwutlenek węgla.
- PN-EN-ISO 5167-1:2000 – Pomiary strumienia płynu za pomocą zwęzek pomiarowych.
- BN-90/9560-05 – Wody lecznicze. Podział, nazwy i określenia.
- BN-74/9561-03 – Oznaczanie zawartości wolnego dwutlenku węgla przy pomocy aparatu „Karat”.
- BN-75/8149-03 – Suchy lód fermentacyjny.
- BN-78/9567-17 – Dwutlenek węgla leczniczy naturalny skroplony.
- ZN-G-4002/1995 – Pomiary paliw gazowych. Zasady rozliczeń i technika pomiarowa.

Akty prawne związane z poszukiwaniem, rozpoznawaniem, dokumentowaniem i eksploatacją zasobów wód leczniczych, a także dwutlenku węgla:

- Ustawa z dnia 4 lutego 1994 r. Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. Nr 27, poz. 96).
- Ustawa z dnia 27 lipca 2001 r. o zmianie ustawy – Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. Nr 110, poz. 1190).
- Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. – Prawo wodne (Dz. U. Nr 115, poz. 1229).
- Ustawa z dnia 27 lipca 2001 r. o wprowadzeniu ustawy – Prawo ochrony środowiska, ustawy o odpadach oraz zmianie niektórych ustaw (Dz. U. Nr 100, poz. 1085).
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 18 grudnia 2001 r. w sprawie stawek opłat eksploatacyjnych (Dz. U. Nr 153, poz. 1746).
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 18 grudnia 2001 r. w sprawie przetargu na nabycie prawa użytkowania górniczego (Dz. U. Nr 156, poz. 1816).
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 18 grudnia 2001 r. w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych (Dz. U. Nr 156, poz. 1815).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 grudnia 2001 r. w sprawie szczegółowych wymagań, jakim powinny odpowiadać dokumentacje geologiczne złóż kopalin (Dz. U. Nr 153, poz. 1778).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3 grudnia 2001 r. w sprawie wzorów druków informacji dotyczącej opłaty eksploatacyjnej za wydobytą kopalinę ze złoża (Dz. U. Nr 153, poz. 1773).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 19 grudnia 2001 r. w sprawie szczegółowych wymagań, jakim powinny odpowiadać dokumentacje hydrogeologiczne i geologiczno-inżynierskie (Dz. U. Nr 153, poz. 1779).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 grudnia 2001 r. w sprawie kryteriów bilansowości złóż kopalin (Dz. U. Nr 153, poz. 1774).

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 19 grudnia 2001 r. w sprawie kategorii prac geologicznych, kwalifikacji do wykonywania, dozoru i kierowania tymi pracami oraz sposobu postępowania w sprawach stwierdzania kwalifikacji (Dz. U. Nr 153, poz. 1776).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 grudnia 2001 r. w sprawie rejestru obszarów górniczych (Dz. U. Nr 148, poz. 1660).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 19 grudnia 2001 r. w sprawie projektów prac geologicznych (Dz. U. Nr 153, poz. 1777).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 19 grudnia 2001 r. w sprawie gromadzenia i udostępniania próbek i dokumentacji geologicznych (Dz. U. Nr 153, poz. 1780).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 19 grudnia 2001 r. w sprawie sposobu i zakresu wykonywania obowiązku udostępniania i przekazywania informacji oraz próbek organom administracji geologicznej przez wykonawcę prac geologicznych (Dz. U. Nr 153, poz. 1781).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 grudnia 2001 r. w sprawie szczególnych wymagań, jakim powinny odpowiadać operaty ewidencyjne zasobów złóż kopalin (Dz. U. Nr 153, poz. 1775).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 grudnia 2001 r. w sprawie szczególnych wymagań, jakim powinny odpowiadać projekty zagospodarowania złóż (Dz. U. Nr 157, poz. 1866).
- Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 11 stycznia 1995 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w zakładach górniczych wydobywających kopaliny otworami wiertniczymi (Dz. U. Nr 22, poz. 119).
- Zarządzenie Prezesa Wyższego Urzędu Górniczego z dnia 3 sierpnia 1994 r. w sprawie określenia kryteriów oceny zagrożeń naturalnych oraz trybu zaliczania złóż kopalin, ich części lub wyrobisk górniczych do poszczególnych stopni zagrożeń (M. P. Nr 45, poz. 368).
- Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 14 lipca 1998 r. w sprawie określenia rodzajów inwestycji szczególnie szkodliwych dla środowiska i zdrowia ludzi albo mogących pogorszyć stan środowiska oraz wymagań, jakim powinny odpowiadać oceny oddziaływania na środowisko tych inwestycji (Dz. U. Nr 93, poz. 589).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 21.08.1997 r. w sprawie substancji chemicznych stanowiących zagrożenie dla zdrowia lub życia (Dz. U. Nr 105, poz. 671).
- Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 17.06.1998 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. Nr 79, poz. 513).

Załącznik 1. Skład chemiczny gazów szczaw, suchych ekshalacji dwutlenku węgla oraz powietrza glebowego obszarów niektórych rejonów występowania karpackich wód leczniczych.

¹ – materiały archiwalne Uzdrawiskowego Zakładu Górniczego; ² – Estima, Kraków, materiały archiwalne Uzdrawiskowego Zakładu Górniczego, wartości w nawiasach oznaczają udział w % obj. powietrza atmosferycznego w próbie gazu; ³ – liczby ujemne oznaczają brak azotu nadmiarowego.

| Lp. | Miejscowość | Ujęcie | Data poboru próbki | Zawartość | | | | | | | Wykonawca i/lub literatura | |
|---------------------|-------------|-----------------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------|----|----------------------------|--|
| | | | | CO ₂ | CH ₄ | N ₂ | O ₂ | H ₂ | He | Ar | | H ₂ S mg/dm ³ |
| SZCZAWY | | | | | | | | | | | | |
| region karpacki | | | | | | | | | | | | |
| subregion popradzki | | | | | | | | | | | | |
| 1 | Krynica | Jan B | 17.07.1999 | 37,722 | 3,730 | 58,548 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 2 | | Jan 1 | 10.07.1999 | 99,156 | | 0,844 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 3 | | Jan 13a | 10.07.1999 | 99,292 | | 0,708 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 4 | | Józef | 16.07.1999 | 77,995 | 1,951 | 20,054 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 5 | | Karol | 1906 | 93,92 | | 5,24 | 0,84 | | | | | L. Marchlewski (Wąsowicz, 1925) |
| 6 | | Pelawy | 1877 | 92,75 | | 6,37 | 0,86 | | | | śl. | Dittrich (Macura, 1881) |
| 7 | | Sidora | 1877 | 96,22 | | 3,24 | 0,54 | | | | śl. | Dittrich (Macura, 1881) |
| 8 | | Słoneczne 16a | 25.08.1999 | 98,615 | | 1,385 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 9 | | Słoneczne 16b | 25.08.1999 | 99,095 | | 0,905 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 10 | | Słowinka | 2-5.06.1906 | 90,02 | | 1,36 | 0,62 | | | | | L. Marchlewski (Wąsowicz, 1925) |
| 11 | | | 17.07.1999 | 99,746 | | 0,254 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 12 | | Zdroj Główny | 10.1989 | 99,8 | 0 | | | | n.s. | | | Leśniak i in. (1997) |
| 13 | | | 16.07.1999 | 99,232 | | 0,768 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 14 | | Zdźniaka-Oleśniewicza | 1877 | 94,80 | | 4,48 | 0,52 | | | | śl. | Dittrich (Macura, 1881) |
| 15 | | Nr 1 | 9.07.1999 | 27,169 | 2,273 | 70,558 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 16 | | Nr 3 | 11.07.1999 | 99,286 | | 0,714 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 17 | | Nr 4a | 10.07.1999 | 66,848 | 6,996 | 26,156 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 18 | | Nr 5 | 11.07.1999 | 99,402 | | 0,598 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 19 | | Nr 6 | 10.07.1999 | 33,068 | 1,474 | 65,458 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 20 | | Nr 7 | 9.07.1999 | 23,440 | 1,082 | 75,478 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 21 | | Nr 8 | 3.08.1999 | 96,148 | 1,133 | 2,720 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 22 | | Nr 9 | 10.1989 | 99,6 | 0,4 | | | | 0,0014 | | | Leśniak i in. (1997) |
| 23 | | | 9.07.1999 | 99,401 | | 0,599 | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|-----------------|--------------------|------------|--------|--------|--------|------|--------|--------|--------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---------------------------------|
| 24 | Krynica (cd.) | Nr 10 | 11.07.1999 | 99,511 | | 0,489 | | | | | | | | | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 25 | | Nr 14 | 15.07.1999 | 98,998 | | 1,002 | | | | | | | | | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 26 | | Nr 15 (Mieczysław) | 7.05.1974 | 37,45 | 0,059 | 62,26 | | 0,0 | 0,0022 | 0,229 | | | | | | | | | | Dowgiatło (1978) |
| 27 | | Nr 18 | 12.07.1999 | 99,729 | | 0,271 | | | | | | | | | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 28 | | Nr 25 | 13.07.1999 | 98,433 | | 1,567 | | | | | | | | | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 29 | | Nr 27 | 10.07.1999 | 24,412 | 2,721 | 72,837 | | | | | | | | | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 30 | | Zuber I | 1948 | 95,90 | 2,00 | 1,80 | 0,30 | | | | | | | | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 31 | | | 1.10.1999 | 96,349 | 1,356 | 2,295 | | | | | | | | | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 32 | | Zuber II | 1933 | 91,51 | 1,52 | 6,87 | 0,07 | | | | | | | | | | | | | S. Jurkowski (Świdziński, 1965) |
| 33 | | | 1948 | 84,28 | 5,70 | 10,02 | | | | | | | | | | | | | | A. Zieliński (Świdziński, 1965) |
| 34 | | | 1950 | 81,11 | 0,57 | 18,31 | | | | | | | | | | | | | | W. Jakób (Świdziński, 1965) |
| 35 | | | 1.10.1999 | 96,200 | 1,600 | 2,200 | | | | | | | | | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 36 | | Zuber III | 21.05.1974 | 83,06 | 0,140 | 16,72 | | 0,0 | 0,0105 | 0,068 | | | | | | | | | | Dowgiatło (1978) |
| 37 | | | 10.1989 | 97,4 | 2,6 | | | | śl. | | | | | | | | | | | Lesniak i in. (1997) |
| 38 | | | 1.10.1999 | 95,896 | 1,616 | 2,488 | | | | | | | | | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 39 | | Zuber IV | 2.10.1999 | 96,112 | 1,264 | 2,624 | | | | | | | | | | | | | | Cieżkowski i in., 1999a |
| 40 | Łonnica Zdrój | Łonnica III | 1974 | 94,21 | 0,99 | 4,8 | | | | | | | | | | | | | | Chrzastowski i in. (1991) |
| 41 | Piwiczna Zdrój | Piwiczna II | 27.05.1974 | 61,40 | 39,91 | -1,65 | | 0,0 | 0,0 | 0,0 | | | | | | | | | | Dowgiatło (1978) |
| 42 | Szczawnica | B-4 | 10.1989 | 97,7 | 0 | | | | n.s. | | | | | | | | | | | Lesniak i in. (1997) |
| 43 | | Jan | 10.1989 | 100 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | Lesniak i in. (1997) |
| 44 | Wysowa | Aleksandra | 10.1989 | 100 | | | | | | 0,0038 | | | | | | | | | | Lesniak i in. (1997) |
| 45 | | Franciszek | 10.1989 | 99,6 | 0,4 | | | | | śl. | | | | | | | | | | Lesniak i in. (1997) |
| 46 | Żegiestów Zdrój | Żegiestów II | 24.05.1974 | 88,81 | 0,085 | 11,09 | | 0,0 | 0,0120 | 0,0 | | | | | | | | | | Dowgiatło (1978) |
| rejon iwonicki | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 47 | Iwonicz Zdrój | Amelii | 1866 | 87,06 | 10,69 | 2,26 | | | | | | | | | | | | | | Aleksandrowicz (1866) |
| 48 | | Ełtin 7 | 12.07.1974 | 43,99 | 54,032 | 1,68 | | 0,0 | 0,1440 | 0,0 | | | | | | | | | | Dowgiatło (1978) |
| 49 | | Karola | 1866 | 87,14 | 10,62 | 2,24 | | | | | | | | | | | | | | Aleksandrowicz (1866) |
| 50 | | Starczany | 1866 | 70,60 | 3,31 | 26,11 | | | | | | | | | | | | | | Aleksandrowicz (1866) |
| 51 | | Żelazisty | 1866 | 62,80 | 30,14 | 7,06 | | | | | | | | | | | | | | Aleksandrowicz (1866) |
| 52 | Lubatówka | Lubatówka 12 | 12.07.1974 | 77,50 | 18,090 | 4,27 | | 0,0 | 0,0 | 0,084 | | | | | | | | | | Dowgiatło (1978) |
| 53 | Rymanów Zdrój | Klaudia | 15.07.1974 | 76,60 | 16,740 | 6,07 | | 0,0 | 0,0 | 0,575 | | | | | | | | | | Dowgiatło (1978) |
| 54 | | | 10.1989 | 32,8 | 67,2 | | | | | śl. | | | | | | | | | | Lesniak i in. (1997) |
| 55 | | Tytus | 15.07.1974 | 86,44 | 13,520 | -0,85 | | 0,0 | 0,0 | 0,849 | | | | | | | | | | Dowgiatło (1978) |
| 56 | | Rymanów II | 15.07.1974 | 28,81 | 66,780 | 3,85 | | 0,0015 | 0,0 | 0,221 | | | | | | | | | | Dowgiatło (1978) |

| region sudecki | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------|-------------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--|
| subregion śródsudecki | | | | | | | | | | | |
| 57 | Bobrowniki Stare | Maria | 27.05.1964 | 98,0 | | | | | | ns | Instytut Naftowy Kraków ¹ |
| 58 | | Teresa | 27.05.1964 | 95,0 | | | | | | ns | Instytut Naftowy Kraków ¹ |
| 59 | Czerniawa Zdrój | P-1 | 24.01.1992 | 92,0 | | | | | | śl. | I.T.Nafty, Kraków (8,2% pow.) |
| 60 | | P-2 | 24.01.1992 | 96,8 | | | | | | śl. | I.T.Nafty, Kraków (3,2% pow.) |
| 61 | Duszniki Zdrój | Pieniawa Chopina | 27.05.1964 | 98,5 | | | | | | ns | Instytut Naftowy Kraków ¹ |
| 62 | | | 24.10.1974 | 99,95 | 0,510 | -0,36 | 0,0037 | 0,0013 | 0,0 | | Dowgiałło (1978) |
| 63 | | | 06.01.1994 | 99,801 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,034 | 0,165 | 0,000 | Estima (41,867 % pow.) ² |
| 64 | | | 05.2001 | 99,8 | 0,0002 | | | | 0,0004 | ns | |
| 65 | | Jan Kazimierz | 27.05.1964 | 99,0 | | | | | | ns | Instytut Naftowy Kraków ¹ |
| 66 | | | 08.12.1993 | 99,950 | 0,000 | 0,000 | 0,005 | 0,009 | 0,036 | 0,000 | Estima (18,498 % pow.) ² |
| 67 | | Agata | 27.05.1964 | 98,0 | | | | | | ns | Instytut Naftowy Kraków ¹ |
| 68 | | Zimny Zdrój | 27.05.1964 | 96,0 | | | | | | ns | Instytut Naftowy Kraków ¹ |
| 69 | | B-4 | 06.01.1994 | 99,894 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,025 | 0,081 | 0,000 | Estima (36,852 % pow.) ² |
| 70 | | nr 39 | 08.12.1993 | 99,913 | 0,000 | 0,000 | 0,009 | 0,018 | 0,060 | 0,000 | Estima (29,503 % pow.) ² |
| 71 | Jeleniów | J-150 | 06.01.1994 | 99,738 | 0,000 | 0,000 | 0,014 | 0,109 | 0,139 | 0,000 | Estima (30,299 % pow.) ² |
| 72 | Kudowa Zdrój | K-200 | 06.01.1994 | 99,964 | 0,000 | 0,000 | 0,008 | 0,020 | 0,008 | 0,000 | Estima (1,177 % pow.) ² |
| 73 | | Gazujaec | 1850 | 99,67 | 0,03 | | | | | | Domnikiewicz (1951) |
| 74 | Polanica Zdrój | Wielka Pieniawa | 24.10.1974 | 86,21 | 1,033 | 11,96 | 0,101 | 0,0005 | 0,092 | | Dowgiałło (1978) |
| 75 | | | 08.12.1993 | 99,838 | 0,000 | 0,000 | 0,004 | 0,012 | 0,146 | 0,000 | Estima (17,142 % pow.) ² |
| 76 | | P-300 | 06.01.1994 | 99,951 | 0,000 | 0,000 | 0,006 | 0,022 | 0,021 | 0,000 | Estima (13,193 % pow.) ² |
| 77 | Szczawno Zdrój | Mieszko | 14.03.1974 | 97,59 | 0,082 | 1,16 | 0,0 | 0,0043 | 0,369 | | Dowgiałło (1978) |
| region bloku przedsudeckiego | | | | | | | | | | | |
| 78 | Grabn | Lech (Odra-5/1) (5 analiz) | 5-19.11. 1990 | 87,6- 97 | 2,3-10 | 0,7-2,4 | | 0,03- | 0,04- | | Czerski i in. (1990), Czerski i Wojtkowiak (1992) |
| SUCHE EKSHALACJE | | | | | | | | | | | |
| 79 | Tylicz | ekshalacje | 1881 | 96,04 | 1,05 | | | | | | Krzyzanowski (1882) |
| 80 | Złockie | I próbka | ? | 98,65 | 0,33 | 1,02 | | | | | Świdziński (1965) |
| 81 | | II próbka | ? | 99,37 | 0,39 | 0,25 | | | | | Świdziński (1965) |
| 82 | | | 10.1989 | 95,9 | 4,1 | | | | | śl. | Leśniak i in. (1997) |
| POWIETRZE GLEBOWE | | | | | | | | | | | |
| 83 | Wierchomla- Krynica | wartości sr. (n = 255) | 1978 | 1,34 | | 78,13 | 20,06 | 0,007 | | 0,8874 | Cabala i in. (1978) |
| 84 | Szczawa | wartości sr. (n = 110) | 1978 | 0,47 | | 78,16 | 20,24 | 0,002 | | 0,9049 | Cabala i in. (1978) |

Indeks nazw geograficznych

- Andrzejówka 21
Bad Driburg 129, 145-147
Bad Ems 80, 88
Bardejovské Kúpele 65, 67, 80
Beskid Niski 65
Beskid Sądecki 46, 65, 83
Beskid Wyspowy 65
Běloves 80
Bliski Wschód 88
Bobrowniki Stare 14, 63, 71, 80, 217
Cigelka 65, 67
Czerniawa Zdrój 14, 21, 22, 63, 71, 74, 89, 91, 217
Długopole Zdrój 14, 17, 21, 56, 63, 71, 72, 80, 84, 187
Duszniki Zdrój 14, 21, 22, 52, 57, 63, 71, 72, 77, 78, 84-88, 91, 95, 99, 113, 114, 129, 135-138, 147, 186, 187, 217
Europa 61, 62, 88
Franciszkowe Łaźnie 58
Głębokie 14, 63, 65, 80
Gorzanów 14, 21, 63, 71, 87
Góry Bystrzyckie 23, 72, 76
Góry Izerskie 23, 72
Grabín 21, 22, 73, 86, 186, 217
Iwonicz Zdrój 14, 17, 21, 47, 50, 55, 63, 65, 69, 85, 95, 216
Jastrzębik 52, 67, 78, 81, 83, 87, 187
Jedlina Zdrój 14, 21, 63, 71, 72, 89, 93
Jeleniów 14, 63, 71, 93, 95, 217
Karlowe Wary 58
Karolów - p. Rabe
Karpaty 17-19, 23, 46, 47, 50, 52, 54, 67, 75, 78, 80, 81, 84, 87
Kotlina Kłodzka 23, 76
Krościenko 14, 21, 22, 54, 65, 67, 91
Krynica Zdrój 14, 18-22, 47, 53, 54, 56-58, 60, 63, 65, 67, 68, 77-83, 85-87, 89-91, 93-95, 114, 128, 129, 131-135, 139, 140, 147-150, 156, 164, 169, 186, 187, 215
Kudowa Zdrój 14, 17, 18, 21, 22, 56, 63, 71, 72, 77, 78, 84, 91, 95, 217
Lázně Libverda 74, 80
Leluchów 21
Lubatówka 14, 21, 54, 63, 65, 69, 85, 216
Łomnica Zdrój 14, 21, 63, 65, 81, 216
Milik 14, 21, 63, 65, 81
Muszyna 14, 19, 21, 22, 63, 65, 67, 77, 78, 187
Muszynka 78
Nové Město (pod Smrkem) 74
Nowa Bystrzyca 22
Nowa Ruda 58, 86
Nyos (jezioro) 187
Piwniczna Zdrój 14, 21, 63, 65, 216
Polanica Zdrój 14, 21, 22, 52, 63, 71, 85, 87-91, 93, 95, 217
Powroźnik 14, 21, 63, 65, 78, 81
Psia Grotta (k. Neapolu) 81
Rabe 14, 21, 50, 52, 54, 63, 65, 69
Rochowice Stare 14, 21, 63, 71-73
Rymanów Zdrój 14, 18, 21, 22, 47, 50, 54, 55, 63, 65, 69, 89, 216
Stary Wielisław 22
Stary Zdrój 85, 93
Sudety 17, 18, 23, 46, 47, 50, 52, 54, 72, 75, 78, 80, 81, 84, 87
Szczawa 14, 21, 22, 63, 65, 67, 78, 91, 217
Szczawina 14, 21, 63, 71, 72, 80, 84, 93
Szczawnica 14, 21, 22, 54, 63, 65, 67, 77, 78, 80, 85, 88, 91-93, 95, 156, 216
Szczawnik 14, 22, 63, 65, 77

-
- Szczawno Zdrój 14, 17-19, 21, 22, 52, 59, 60, 63, 71-73, 80, 88, 89, 91, 93, 217
- Świeradów Zdrój 14, 17, 18, 21, 22, 63, 71, 74, 88-91
- Šarišský Štiavnik 65
- Tylicz 14, 19, 21, 22, 58, 63, 65, 67, 77-79, 81, 83, 187, 217
- Vichy 145
- Vyšne Ružbachy (Družbaki) 17, 18, 81
- Wałbrzych 51
- Wierchomla Mała i Wielka 14, 21, 63, 65, 78, 80, 217
- Wysowa 14, 21, 22, 63, 65, 80, 81, 89, 216
- Zbrašov 81
- Zdrojowisko 72, 73
- Ziemia Kłodzka 17, 75, 86
- Złockie 14, 19, 21, 22, 52, 57, 63, 65, 67, 77, 78, 81, 83, 87, 95, 114, 217
- Żegiestów Zdrój 14, 21, 22, 63, 65, 77, 91, 93, 216

Indeks haseł

- Awaria ujęć 95
- Badania złożowe 22, 85
- Badania stacjonarne 180, 181
- Bilans ciśnień w odwiercie 115
- Ciężar właściwy mieszaniny wodno-gazowej
120, 132, 152
- Ciśnienie denne 99, 133, 141, 142, 145, 152
- dynamiczne 132, 151, 152
 - głowicowe 99, 100, 139, 145, 151
 - nasycenia 100, 130, 131, 135, 141, 152
 - odwiertowe 100
 - separatorowe 100
 - złożowe ruchowe 101
- Demister 106, 107
- Ditlenek węgla 16 (→ dwutlenek węgla)
- Dwutlenek węgla 16
- agresywność 40
 - antropogeniczny 45
 - badania 19, 20, 22, 153
 - diagram fazowy 41, 42
 - ekshalacje 16, 18, 19, 23, 46, 48, 57, 72, 77, 81-84, 87, 89, 93, 95, 96, 171
 - emisja 45-46
 - geneza 51-55
 - izotopy węgla 22
 - migracja w litosferze 74-76
 - odsiarczanie 149-151
 - rozpuszczalność w wodzie 30-41
 - skład chemiczny 46-48
 - – badania 153-171
 - skład izotopowy 48-50
 - – badania 171-173
 - skroplony 55, 57, 58, 60
- ujmowanie 87-88
 - w atmosferze 44, 45
 - w oceanach 45
 - właściwości 24-30
 - wykorzystanie 55-60
 - wpływ na organizm 187
 - występowanie naturalnego CO₂ 61-86
 - zagospodarowanie 135, 147-151
 - źródła 44, 45
- Eksploracja podłożnikami gazowymi 98
- pompami głębinowymi 98, 99
 - samoczynna 98-100
- Erupcja CO₂ 83, 112-115
- Globalny cykl węglowy 44
- Głowica eksploatacyjna 126
- Hydraty CO₂ 42, 126, 145, 147, 152
- Krzywe wskaźnikowe 100-102
- Klatrat CO₂ 42
- Karat 22, 71, 131, 157-163
- Koncesje 192-193
- Mofety 16
- Obszar górniczy 192
- Odwiert gazowy z CO₂ 145
- Płuczki 174-175
- Pomiar objętości gazu 109
- Pompowanie oczyszczające 177
- próbne 178
- Powietrze podglebowe 22, 48, 77-80, 87, 155-

-
- Prędkość przepływu mieszaniny wodno-gazowej 122, 133, 141, 152
- Rury wiertnicze 88, 103, 111, 118, 121, 176
- Separator 104-107, 125, 127, 131, 138, 147, 148
- Skin efekt 142
- Składniki swoiste 13
- Struktury strumienia gazowo-wodnego 108-109
- Suche kąpiele w CO₂ 56
- Szczawa (definicja) 16, 17
- Teren górniczy 182
- Wniosek zasobowy 185-186
- Wody lecznicze
- definicja 13
 - podział 13
- złoża 14, 15
- Wykładnik gazowy 85, 87, 100, 119, 129, 131, 134, 135, 137, 139, 140, 152
- Wykrywacz rurkowy CO₂ 155-156
- Wyposażenie wgłębne i napowierzchniowe odwiertu
- niskociśnieniowego 124, 125, 131, 137
 - wysokociśnieniowego 126, 127, 148
- Wysokość podnoszenia mieszaniny wodno-gazowej 117, 152
- Zdjęcie gazowe CO₂ 77, 97, 155-157
- Złoże dwutlenku węgla (definicja) 96
- zubery (wody; określenie) 16
- Zubery (ujęcia; określenie) 16
- Zwężki
- krytyczna 102
 - ograniczająca 102
 - pomiarowa 102, 109, 110, 111