

2. METODY WYZNACZANIA WARTOŚCI PARAMETRÓW HYDRODYNAMICZNYCH ORAZ PARAMETRÓW MIGRACJI ZANIECZYSZCZEŃ W WODACH PODZIEMNYCH

Problem wyznaczania wartości parametrów w systemach hydrogeologicznych polega na poszukiwaniu odpowiedzi na następujące pytanie: jakie są wartości liczbowe parametrów systemu hydrogeologicznego, jeśli jest znana (oszacowana lub zmierzona) reakcja systemu na znane (oszacowane lub zmierzone) wymuszenie? Najbardziej typowym przykładem szacowania wartości parametrów w hydrogeologii jest wyznaczanie wartości współczynnika przewodności hydraulicznej lub współczynnika filtracji warstwy wodonośnej metodą próbnych pompowań (ang. *pumping tests*) – rozdział 2.1. W rozdziale 2.2 omówione są wybrane metody szacowania wartości parametrów modelu transportu zanieczyszczeń w warstwie wodonośnej.

2.1. PARAMETRY HYDRODYNAMICZNE

Wyznaczanie wartości parametrów warstw wodonośnych, zwane też identyfikacją parametrów hydrogeologicznych, jest jednym z tych zagadnień, które towarzyszą hydrogeologom od początku powstania hydrogeologii jako nauki. Oryginalnie identyfikacja parametrów dotyczyła parametrów geometrycznych i hydraulicznych. W ostatnich kilkudziesięciu latach problem identyfikacji parametrów hydrogeologicznych objął także parametry związane ze zjawiskami transportu masy (zanieczyszczeń) w strumieniu wód podziemnych, parametry zjawisk fizykochemicznych (np. sorpcji) oraz parametry charakteryzujące kinetykę reakcji chemicznych i biochemicznych zachodzących w wodach podziemnych. Nazywając ten problem bardziej precyzyjnie, należy raczej używać określenia „estymacja parametrów” lub „szacowanie wartości parametrów”. W dalszym ciągu używane jest jednak tradycyjnie określenie „identyfikacja parametrów”. Zanim jakkolwiek metoda identyfikacji parametrów hydrogeologicznych zostanie zaprezentowana, należy zadać pytanie: czy problem identyfikacji parametrów jest dobrze postawiony?, tj. czy istnieje choć jedno rozwiązanie tego problemu, czy jest ono jedyne oraz czy zależy w sposób ciągły od danych, na podstawie których wartości parametrów są wyznaczane? Postulat istnienia (jakiegoś zbioru) wartości parametrów jest zwykle przyjmowany bez dowodu, ale jedyność zbioru wartości parametrów już stanowi problem. W przypadku systemów o parametrach skupionych, tj. takich, w których liczba parametrów i liczba nieznanych wartości tych parametrów są identyczne, dysponujemy zazwyczaj liczbą danych pomiarowych większą od liczby poszukiwanych wartości parametrów. Problem szacowania tych wartości jest wówczas na ogół jednoznaczny. Ale w systemach hydrogeologicznych parametry reprezentują właściwości pewnego przestrzennego continuum i w związku z tym każdy z parametrów przyjmuje w przestrzeni nieskończenie wiele wartości. Równocześnie zmienne służące do szacowania wartości parametrów są obserwowane jedynie w skończonej liczbie dyskretnych punktów przestrzeni, tj. w zbiorze punktów „zbyt ubogim”, by uzyskana informacja pomiarowa pozwalała rozwiązać zagadnienie identyfikacji parametrów jednoznacznie. Rozwiązanie problemu identyfikacji parametrów jest więc zwykle niejednoznaczne – kilka, a nawet wiele zbiorów wartości parametrów można uważać za jednakowo dobre z punktu widzenia wyjaśnienia związku pomiędzy pomierzonymi wymuszeniami a pomierzonymi reakcja-

mi systemu hydrogeologicznego. W praktyce obliczeniowej stosuje się w takich sytuacjach różnego rodzaju przekształcenia sprowadzające problem nieskończonej wymiarowości pola parametrów hydrogeologicznych do skończonej wymiarowości. Na przykład, dzieli się rozważany system hydrogeologiczny na podobszary jednorodny ze względu na dany parametr, tj. przyjmuje się, że nieznanne wartości danego parametru są stałe w tych w podobszarach. Problem identyfikacji parametrów rozwiązuje się wówczas podobnie jak w systemach o parametrach skupionych. Niekiedy przyjmuje się, że wartości parametru są znane w wyróżnionych dyskretnych punktach systemu hydrogeologicznego (np. zostały wyznaczone metodą pomiaru bezpośredniego), a w pozostałych, nieskończenie wielu punktach obszaru wartości parametru wyznacza się metodami interpolacyjnymi, np. metodą krigingu, lub za pomocą metod wykorzystujących warunkowe rozkłady prawdopodobieństwa parametru. Wówczas identyfikacja parametrów nie dotyczy szacowania nieskończenie wielu wartości oryginalnych parametrów, lecz wartości niewielkiej liczby parametrów występujących w metodzie krigingu lub kilku parametrów charakteryzujących warunkowe rozkłady prawdopodobieństwa w metodach bayesowskich. Metody te nie są omawiane w niniejszym poradniku.

Modelowym równaniem dobrze nadającym się do zilustrowania różnych metod identyfikacji parametrów w systemach hydrogeologicznych jest równanie opisujące dwuwymiarowe płaskie przybliżenie przepływu wód podziemnych w warstwie wodonośnej:

$$S \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(T(x, y) \frac{\partial H}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(T(x, y) \frac{\partial H}{\partial y} \right) + R \quad [2.1]$$

gdzie:

$H(x, y)$ – wysokość hydrauliczna [m],

$S(x, y)$ – współczynnik pojemności wodnej [–],

$T(x, y)$ – współczynnik przewodności hydraulicznej [m^2/s],

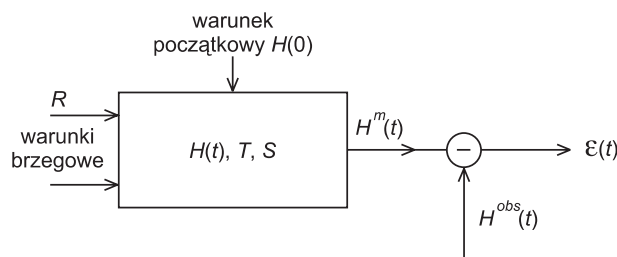
$R(x, y, t)$ – człon źródłowo-upustowy reprezentujący strumień zasilania bądź straty wody w warstwie wodonośnej [$\text{m}^3/\text{s}/\text{m}^2$].

W dalszym ciągu założono, że parametrami, których wartości należy oszacować, są parametry równania modelowego: $S(x, y)$ – współczynnik pojemności wodnej oraz $T(x, y)$ – współczynnik przewodności hydraulicznej. W pewnych sytuacjach zadanie polega na wyznaczeniu współczynnika filtracji $k(x, y)$. Wówczas trzeba założyć, że znana jest miąższość warstwy wodonośnej $m(x, y)$, a poszukiwaną wartość współczynnika filtracji wyznacza się z zależności $k(x, y) = T(x, y) / m(x, y)$.

Metody identyfikacji parametrów hydrogeologicznych można podzielić na dwie podstawowe grupy: metody bezpośrednie i metody pośrednie.

Metody bezpośrednie. Parametr $T(x, y)$ jest traktowany jako nieznaną funkcję, podczas gdy inne zmienne (takie jak wysokość hydrauliczna H oraz jej pochodne H_x, H_y, H_t) w modelowym równaniu [2.1] uważa się za znane lub pomierzone. Modelowe równanie, które ze względu na zmienną stanu H jest równaniem parabolicznym, może być interpretowane jako równanie hiperboliczne ze względu na $T(x, y)$. To równanie może być rozwiązane jedną z metod analitycznych lub numerycznych, dając w rezultacie rozkład współczynnika przewodności hydraulicznej w całym obszarze przepływu wód podziemnych.

Metody pośrednie. Wartości parametru $T(x, y)$ są szacowane na drodze dopasowywania modelowanych wartości zmiennej wyjściowej (zwykle wysokości hydraulicznej) do wartości tej zmiennej, pomierzonych w wybranych dyskretnych punktach systemu hydrogeologicznego (ang.



Ryc. 2.1. Ilustracja metody pośredniej wyznaczania nieznannej wartości parametru

$H(t)$ – wysokość hydrauliczna [m], $H(0)$ – początkowa wartość wysokości hydraulicznej [m], R – zasilenie [$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$], $H^m(t)$ – modelowana wysokość hydrauliczna [m], $H^{obs}(t)$ – obserwowana/mierzona wysokość hydrauliczna [m], ε – różnica pomiędzy modelowaną a obserwowaną wysokością hydrauliczną

history matching). W procesie identyfikacji wartości parametru są iteracyjnie poprawiane aż do momentu, gdy modelowane i pomierzone zmienne stanu/wyjścia są dostatecznie bliskie według przyjętego kryterium „bliskości” (ryc. 2.1).

Należy zwrócić uwagę, że metody bezpośrednie są numerycznie niestabilne z uwagi na błędy pomiarowe, jakimi są obciążone obserwowane wartości wysokości hydraulicznej. Wartości H_x , H_y , H_t wyznaczone na podstawie pomierzonych wartości H są zwykle o rząd wielkości bardziej czułe na błędy pomiarowe od wartości H . W rezultacie bezpośrednie metody estymacji parametrów są rzadko stosowane w hydrogeologii. Niemal wszystkie metody identyfikacji parametrów należą do metod pośrednich. Najbardziej rozpowszechnionymi metodami identyfikacji parametrów w hydrogeologii są *metody próbnych pompowań*. Znane są i stosowane w praktyce dziesiątki tego rodzaju metod. Wyznaczanie parametrów hydraulicznych warstw wodonośnych metodami *próbnych pompowań* doczekało się licznych opracowań zarówno w Polsce (np. S. Dąbrowski, J. Przybyłek „Metodyka próbnych pompowań w dokumentowaniu zasobów wód podziemnych – Poradnik metodyczny”, 2005) jak i za granicą (np. G.P. Kruseman N.A. de Ridder, J.M. Verweij „Analysis and Evaluation of Pumping Test Data”, Highlands Ranch, 1990). Dostępne są także liczne pakiety oprogramowania służące do wyznaczania parametrów hydraulicznych warstw wodonośnych na podstawie próbnych pompowań (np. Aquiferwin32, AquiferTest Pro, Aquipack, Infinite Extent, MODPUMP, StepMaster, Super Slug, AQTESOLV for Windows). Niemal wszystkie spotykane w literaturze metody próbnych pompowań polegają na doborze takiego zbioru wartości parametrów hydrogeologicznych, dla którego wybrana funkcja kryterialna osiąga minimum. Funkcja ta jest zazwyczaj miarą odchyłki pomierzonych wartości zmiennej wyjściowej (np. depresji wysokości hydraulicznej w pewnej odległości od studni pompującej) od wartości tej zmiennej, przewidywanych przez model teoretyczny właściwy dla wybranej metody próbnych pompowań i dla danych warunków hydrogeologicznych. Funkcją kryterialną najczęściej stosowaną jest suma kwadratów odchyłek wartości pomierzonych od wartości przewidywanych przez model teoretyczny. W praktyce obliczeniowej do poszukiwania minimum funkcji kryterialnej są wykorzystywane metody numeryczne, typowe dla liniowej lub nieliniowej metody najmniejszych kwadratów (MNK).

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż analityczne metody interpretacji wyników próbnych pompowań oparte są na założeniach, z których wiele nie odpowiada rzeczywistym warunkom hydrogeologicznym, zwłaszcza w skałach silnie niejednorodnych (G.S. Weissmann i in., 2004). Współczesne podejście do interpretacji próbnych pompowań preferuje (tam, gdzie jest to uzasad-

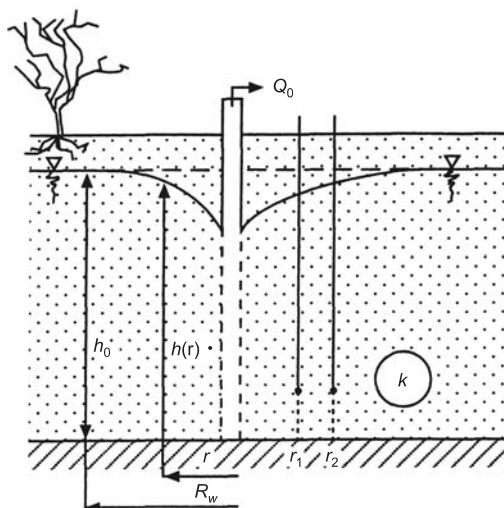
nione) stosowanie numerycznych modeli przepływu, z uwzględnieniem występujących niejednorodności. Należy się spodziewać, że w najbliższych latach powszechnie dostępne będzie oprogramowanie do interpretacji próbnych pompowań w warunkach niejednorodności parametrów hydraulicznych w warstwach wodonośnych. W praktyce oznacza to, że obok rozpoznania geometrii warstwy wodonośnej i warunków brzegowych determinujących przepływ w warstwie, dla prawidłowej interpretacji wyników próbnych pompowań niezbędne będzie wykonanie dodatkowych badań *rozkładu* parametrów hydraulicznych warstwy, przyjęcie na podstawie pomiarów określonego modelu niejednorodności oraz uwzględnienie tego modelu w procesie szacowania wartości parametrów.

W dalszym ciągu przytoczone są dwie klasyczne metody próbnych pompowań – metody stosowanej w warunkach przepływów ustalonych o zwierciadle swobodnym oraz metody stosowanej w warunkach stanów przejściowych w warstwie naporowej. Przykłady te mają na celu zilustrowanie sposobu, w jaki metoda najmniejszych kwadratów jest powszechnie wykorzystywana do identyfikacji parametrów hydraulicznych warstw wodonośnych. Obszerny opis innych praktycznych metod, będących wariantami przykładowych metod, można znaleźć w cytowanych poradnikach oraz w literaturze podanej na końcu niniejszego poradnika.

Przykład – metoda próbnego pompowania dla stanu ustalonego

Jedną z metod identyfikacji parametrów izotropowej i jednorodnej warstwy wodonośnej z przepływem swobodnym polega na poborze wody z warstwy przez studnię pompowaną ze stałym wydatkiem Q_0 (M. Nawalany, 1995). Stały wydatek studni, przy założeniu także stałości innych czynników, powoduje ustalony radialny dopływ wody podziemnej do studni (ryc. 2.2).

W warunkach dopływu radialnego do studni zupełnie dogłębionej w warstwie wodonośnej nieznaną parametrem warstwy wodonośnej – współczynnik filtracji k – może być teoretycznie wyznaczony z równania ciągłości:



Ryc. 2.2. Metoda próbnego pompowania dla warstwy swobodnej

$h(r)$ – wysokość zwierciadła wody w odległości r od osi studni [m], h_0 – niezaburzona wysokość zwierciadła wody [m], r_1 , r_2 – odległość piezometrów obserwacyjnych od osi studni [m], k – współczynnik filtracji [m/s], R_w – zasięg oddziaływania studni [m], Q_0 – wydatek pompowania [m^3/s]

$$Q_0 = Q(r) = 2\pi r k h \frac{dh}{dr} \quad [2.2]$$

gdzie:

$h = h(r)$ – poziom swobodnego zwierciadła wody w warstwie w odległości r od osi studni, liczony względem spagu warstwy [m].

Rozwiązanie równania [2.2] dane jest wzorem:

$$h_0^2 - h^2(r) = \frac{Q_0}{\pi k} \ln\left(\frac{R_w}{r}\right) \quad [2.3]$$

gdzie:

h_0 – (niezaburzony) poziom swobodnego zwierciadła wody w odległości R_w od studni,
 R_w – zasięg oddziaływania studni [m].

W odległościach r_1 oraz r_2 zlokalizowane są dwa piezometry obserwacyjne, a wartości wysokości zwierciadła $h(r_1)$ i $h(r_2)$ w tych piezometrach są znane z pomiarów. Podstawiając r_1 oraz r_2 do równania [2.3], otrzymuje się odpowiednio:

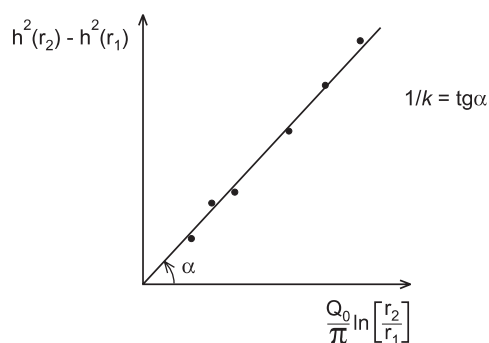
$$\begin{cases} h_0^2 - h^2(r_1) = \frac{Q_0}{\pi k} \ln\left(\frac{R_w}{r_1}\right) \\ h_0^2 - h^2(r_2) = \frac{Q_0}{\pi k} \ln\left(\frac{R_w}{r_2}\right) \end{cases} \quad [2.4]$$

skąd, po odjęciu drugiego wyrażenia od pierwszego otrzymuje się wynik niezależny od R_w :

$$h^2(r_2) - h^2(r_1) = \frac{Q_0}{\pi k} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad [2.5]$$

Łatwo zauważyć, że wyrażenie $Q_0 \ln(r_2 / r_1) / \pi$ może być traktowane jako wymuszenie x , a różnica $h^2(r_2) - h^2(r_1)$ jako zmienna wyjściowa y prostego modelu regresji liniowej, oraz że parametr $1/k$ jest współczynnikiem proporcjonalności między tymi zmiennymi. Powtarzając eksperyment dla różnych wartości wydatku studni pompującej Q_0 można otrzymać odpowiadające im eksperymentalne wartości zmiennej wyjściowej $y = h^2(r_2) - h^2(r_1)$. Na rycinie 2.3 wartości eksperymentalne y są zaznaczone za pomocą punktów, podczas gdy linia prosta przedstawia teoretyczną zależność pomiędzy zmienną wyjściową y a wymuszeniem x . Ponieważ zależność teoretyczna pomiędzy tymi zmiennymi jest liniowa, nachylenie krzywej teoretycznej $y = y(x)$, gwarantujące minimum sumy kwadratów odchylek wartości teoretycznych od wartości pomierzonych zmiennej wyjściowej y , można obliczyć stosując znane wzory liniowej metody najmniejszych kwadratów. Jednocześnie nachylenie $\tan(\alpha)$ prostej $y = y(x)$ może być interpretowane jako parametr $1/k$, zatem optymalne rozwiązanie tego zagadnienia odwrotnego dane jest wzorem:

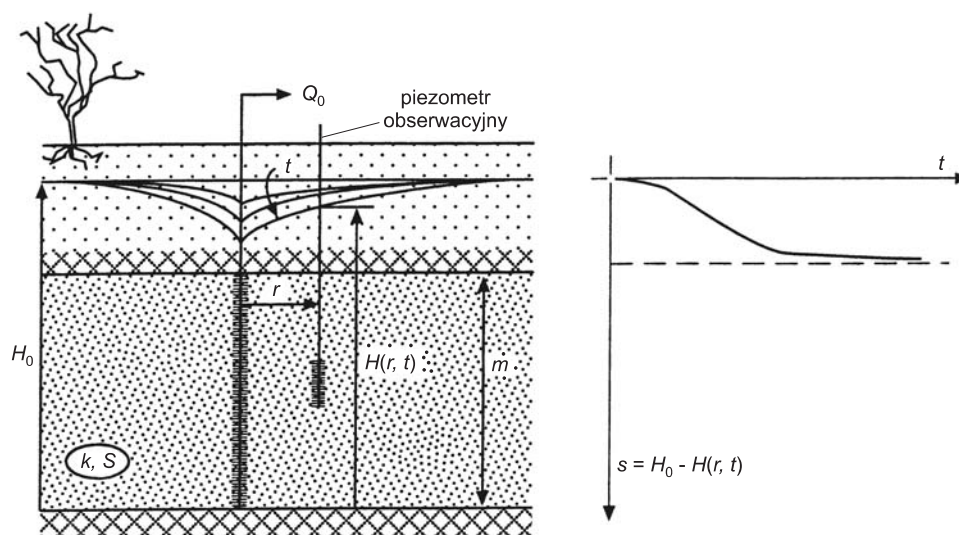
$$k^* = 1 / \tan(\alpha)^* \quad [2.6]$$



Ryc. 2.3. Metoda najmniejszych kwadratów zastosowana do wyznaczenia współczynnika filtracji warstwy wodonośnej w warunkach przepływu o zwierciadle swobodnym

Przykład – metoda próbnego pompowania dla stanów przejściowych

Podobny sposób postępowania może być zastosowany do próbnego pompowania warstwy wodonośnej o zwierciadle napiętym (A. Verruijt, 1986). W tym przypadku MNK pozwala wyznaczyć dwa parametry: współczynnik pojemności wodnej S oraz współczynnik przewodności hydraulicznej T . W celu zidentyfikowania tych parametrów wykorzystywane są wartości wysokości hydraulicznej, zmierzone w ciągu pewnego okresu czasu w jednym piezometrze obserwacyjnym, zlokalizowanym w odległości r od studni pompowanej (ryc. 2.4).



Ryc. 2.4. Próbné pompowanie w warstwie wodonośnej o zwierciadle napiętym

$H(r, t)$ – wysokość hydrauliczna [m], H_0 – niezaburzona wysokość hydrauliczna [m], m – miąższość warstwy wodonośnej [m], s – depresja [m], r – odległość [m], t – czas [s], Q_0 – wydatek pompowania [m^3/s], k – współczynnik filtracji [m/s], S – współczynnik pojemności wodnej [–]

Zasada tej metody próbnego pompowania może być podsumowana następująco (A. Verruijt, 1986). Poszukiwane jest rozwiązanie równania opisującego zmienny w czasie radialny dopływ do studni pobierającej wodę z wydatkiem Q_0 z warstwy wodonośnej o zwierciadle napiętym, scharakteryzowanej parametrami S oraz T . Zakłada się, że studnia jest zupełnie dogłębiona.

$$\frac{\partial H}{\partial t} = c \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) \quad [2.7]$$

gdzie:

H – wysokość hydrauliczna [m],
 $c = T/S$ – stały parametr [m^2/s].

Warunek początkowy i warunki brzegowe dla tak postawionego zagadnienia określone są następująco:

$$\begin{aligned} t = t_0 &\Rightarrow H = H_0 \\ r \rightarrow \infty &\Rightarrow H = H_0 \\ r = r_w &\Rightarrow 2\pi r m k \frac{\partial H}{\partial r} = Q_0 \text{ lub równoważnie } r \frac{\partial H}{\partial r} = \frac{Q_0}{2\pi k m} \end{aligned} \quad [2.7a]$$

gdzie:

H_0 – wysokość hydrauliczna niezaburzona, tj. przed rozpoczęciem pompowania, [m],
 m – miąższość warstwy wodonośnej [m].

Szczególne rozwiązanie równania [2.7], spełniające warunki [2.7a], jest opisane tzw. formułą Theisa:

$$H = H_0 - \frac{Q_0}{4\pi k m} E_t \left(\frac{r^2}{4ct} \right) \quad [2.8]$$

$$\text{gdzie: } E_t(u) = \int_u^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \quad [2.9]$$

Gdy zmienna $u = r^2 / 4ct$ występująca w powyższej całce przyjmuje wartości znacząco mniejsze od 1, rozwiązanie równania [2.7], wyrażone w języku depresji $s = H_0 - H$, może być zapisane za pomocą tzw. wzoru Jacoba:

$$s = -\frac{Q_0}{2\pi k m} \ln \frac{r}{\sqrt{2,246ct}} \quad [2.10]$$

Wybierając w szczególności $s_0 = 1$ m oraz $c_0 = 1$ m^2/s , można przedstawić równanie [2.10] za pomocą bezwymiarowych zmiennych s/s_0 i c/c_0 :

$$\frac{s}{s_0} = \left(\frac{Q_0}{2\pi k m s_0} \right) \left[-\ln \sqrt{\frac{c_0}{c}} - \ln \left(\frac{r}{\sqrt{2,246 c_0 t}} \right) \right] \quad [2.11]$$

Następnie, traktując zmienną s/s_0 jako zmienną wyjścia y w modelu regresji liniowej oraz drugi z logarytmów jako wymuszenie x , otrzymujemy, podobnie jak poprzednio, liniową zależność pomiędzy y i x . Wartości depresji s pomierzone w odległości r od studni w różnych chwilach czasowych t mogą być przedstawione jako punkty eksperymentalne na tle krzywej teoretycznej [2.11]. Dzięki liniowej zależności teoretycznej pomiędzy y i x wartości T oraz S mogą być wyznaczone za pomocą klasycznej MNK. Gdy znana jest miąższość warstwy wodonośnej, możliwe jest także wyznaczenie wartości współczynnika filtracji.

Wartości parametrów minimalizujące sumę kwadratów odchyłek wartości pomierzonych i teoretycznych dane są następującymi wzorami:

$$km = T = \frac{Q_0}{2\pi s_0 \operatorname{tg}^* \alpha} \quad [2.12]$$

gdzie:

$\operatorname{tg}^* \alpha$ – optymalne nachylenie y względem x wyznaczone za pomocą MNK (ryc. 2.5)

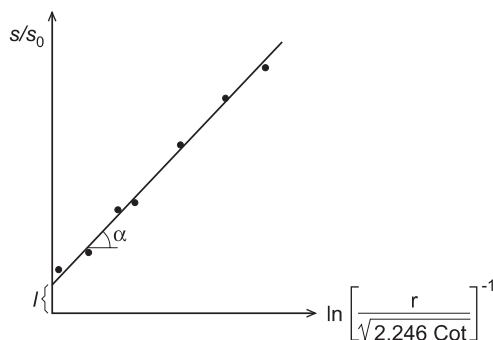
oraz

$$S = \frac{km}{c_0} \exp(-2l / \operatorname{tg}^* \alpha) \quad [2.13]$$

gdzie:

l – wysokość przecięcia optymalnej prostej teoretycznej z osią y wyznaczona za pomocą MNK (ryc. 2.5).

Choć metoda próbnych pompowań stosowana jest obecnie do całej gamy sytuacji hydrogeologicznych, a odpowiednie modele teoretyczne są niekiedy dość złożone, to ogólne zasady identyfikacji parametrów są podobne do procedur przedstawionych w przytoczonych prostych przykładach. Obszerne omówienie metod wyznaczania parametrów hydrogeologicznych metodą próbnych pompowań można znaleźć np. w pracach: P.A. Domenico, F.W. Schwartz (1990), Z. Pazdro, B. Kozerski (1990), C.W. Fetter (2001). Ostatnio został wydany poradnik metodyczny S. Dąbrowskiego i J. Przybyłka (2005). Niekiedy jednak kontekst hydrogeologiczny jest bardziej złożony i model teoretyczny nie daje się sprowadzić do zależności liniowej pomiędzy zmiennymi wejścia i wyjścia. Wówczas stosowane są specjalne metody identyfikacji parametrów.



Ryc. 2.5. Liniowa zależność pomiędzy zmiennymi bezwymiarowymi y i x

Specjalne metody identyfikacji parametrów hydrogeologicznych

Współczesne metody identyfikacji parametrów stosowane w hydrogeologii można podzielić na cztery grupy:

- MNK dla residuum równania przepływu,
- MNK dla błędu wyjścia,
- MNK dla parametru,
- MNK dla złożonej funkcji kryterialnej.

Poniżej przedstawione są dwie pierwsze metody; opis wszystkich metod można znaleźć w przeglądowym artykule W.W-G. Yeha (1986).

MNK dla residuum równania przepływu

Dyskretyzacja równania przepływu wód podziemnych [2.1] ze względu na zmienne przestrzenne za pomocą metody elementu skończonego oraz zastosowanie metody różnic skończonych do zmiennej czasowej sprowadza zagadnienie poszukiwania rozwiązania równania przepływu do dużego układu równań algebraicznych:

$$\underline{\underline{A}}_t \underline{T}_g = \underline{b}_t + \underline{\varepsilon}_t \quad (t = 1, 2, \dots, N) \quad [2.14]$$

gdzie:

- $\underline{\underline{A}}_t = \underline{\underline{A}}_t(h)$ – macierz reprezentująca współczynniki układu równań w chwili t ,
- $\underline{T}_g = (T_1, \dots, T_M)^T$ – wektor wartości współczynnika przewodności hydraulicznej w węzłach dyskretyzacji,
- M – liczba węzłów dyskretyzacji,
- $\underline{b}_t = \underline{b}_t(h)$ – wektor reprezentujący prawe strony układu równań w chwili t ,
- N – liczba kroków czasowych,
- $\underline{\varepsilon}_t$ – wektor reprezentujący sumę błędów interpolacji oraz pomiaru w chwili t .

Równania [2.14] przedstawione w zwartej wektorowej formie przyjmują postać:

$$\underline{\underline{AT}}_g = \underline{b} + \underline{\varepsilon} \quad [2.15]$$

gdzie:

$$\underline{\underline{A}} = [\underline{A}_1^T, \dots, \underline{A}_N^T]$$

$$\underline{b} = [\underline{b}_1^T, \dots, \underline{b}_N^T]$$

$$\underline{\varepsilon} = [\underline{\varepsilon}_1^T, \dots, \underline{\varepsilon}_N^T]$$

Residua ε powyższego układu równań mogą być interpretowane jako „szum” spowodowany błędami pomiarowymi oraz błędami interpolacji. Kryterium minimalizacji kwadratów residuów („szumu”):

$$\min_{T_g} \underline{\varepsilon}^T \underline{\varepsilon} = \min_{T_g} (\underline{\underline{AT}}_g - \underline{b})^T (\underline{\underline{AT}}_g - \underline{b}) \quad [2.16]$$

proceedzi do tzw. normalnego układu równań, którego rozwiązaniem jest poszukiwany wektor wartości T w M dyskretnych punktach przestrzeni:

$$\hat{\underline{T}}_g = (\underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{A}})^{-1} \underline{\underline{A}}^T \underline{b} \quad [2.17]$$

MNK dla błędu wyjścia

Metoda ta polega na minimalizacji kwadratu różnicy pomiędzy obserwowanymi i modelowanymi wartościami zmiennej wyjściowej (np. obserwowanym i modelowanym położeniem zwierciadła wody w N punktach warstwy wodonośnej), czyli:

$$\min_T I = \min_T [\underline{h}^m - \underline{h}^{obs}]^T [\underline{h}^m - \underline{h}^{obs}] \quad [2.18]$$

gdzie:

$\underline{h}^m = (h_1^m, \dots, h_n^m)^T$ – wektor modelowych wysokości zwierciadła wody w N punktach,
 $\underline{h}^{obs} = (h_1^{obs}, \dots, h_N^{obs})^T$ – wektor pomierzonych wysokości zwierciadła wody w N punktach

Ponieważ modelowana wysokość hydrauliczna zależy od parametru T , nieliniowo do minimalizacji stosuje się najczęściej w sposób iteracyjny algorytm Gaussa-Newtona:

$$\underline{T}^{k+1} = \underline{T}^k - \rho^k \underline{d}^k \quad [2.19a]$$

$$\underline{\underline{A}}^k \underline{d}^k = \underline{g}^k, \quad (k = 0, 1, \dots) \quad [2.19b]$$

gdzie:

$$\underline{\underline{A}}^k = [\underline{J}(\underline{T}^k)]^T [\underline{J}(\underline{T}^k)], \quad (L_D \times L_D)$$

$$\underline{g}^k = [\underline{J}(\underline{T}^k)]^T [\underline{h}_{well}^m(\underline{T}^k) - \underline{h}_{well}^{obs}]$$

$$\underline{J}(\underline{T}) = \left\{ \frac{\partial h_i}{\partial T_j} \right\}_{i=1, \dots, M; j=1, \dots, L} \quad - \text{jakobian wysokości hydraulicznej ze względu na } T,$$

$\underline{T} = (T_1, \dots, T_L)^T$ – wektor przewodności hydraulicznej w L węzłach dyskretyzacji.

$\underline{d}^k$ – wektor kierunkowy w k -tej iteracji,

ρ^k – długość kroku w k -tej iteracji,

M – liczba węzłów dyskretyzacji wysokości hydraulicznej,

L_D – liczba węzłów dyskretyzacji współczynnika przewodności hydraulicznej,

Równanie [2.19a] przedstawia k -ty krok iteracyjny umożliwiający przejście od przybliżenia $\underline{T}^k$ przewodności hydraulicznej do następnego przybliżenia $\underline{T}^{k+1}$. Poprawka $\rho^k \underline{d}^k$ wymaga uprzedniego wyznaczenia wektora kierunkowego $\underline{d}^k$. Wektor ten wyznacza się rozwiązując w k -tym kroku iteracyjnym układ liniowych równań algebraicznych [2.19b]. Zarówno macierz $\underline{\underline{A}}^k$ tego układu, jak i wektor prawej strony $\underline{g}^k$ zależą od macierzy jakobianu $\underline{J}(\underline{T})$, której elemen-

tami są pochodne wysokości hydraulicznej względem współczynnika przewodności hydraulicznej T . Metoda wymaga więc obliczenia elementów macierzy jacobianu, zwanych też parametrami czułości. Można w tym celu zastosować jedną z trzech metod: metodę współczynników wpływu, metodę wariacyjną lub metodę równania czułości.

Metoda równania czułości

Różniczkując równanie przepływu [2.1] ze względu na T_l , gdzie T_l , ($l = 1, \dots, L$) są wartościami współczynnika przewodności hydraulicznej w L dyskretnych punktach, otrzymuje się układ równań postaci:

$$S \frac{\partial \left(\frac{\partial h}{\partial T_l} \right)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[T \frac{\partial \left(\frac{\partial h}{\partial T_l} \right)}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[T \frac{\partial \left(\frac{\partial h}{\partial T_l} \right)}{\partial y} \right] + \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial T_l} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial T}{\partial T_l} \frac{\partial h}{\partial y} \right) \right] \quad [2.20]$$

Równanie [2.20] może być interpretowane jako formalnie identyczne z równaniem przepływu [2.1]. Istotnie, element czułości $\partial h / \partial T_l$ jest tutaj nieznaną funkcją w l -tym równaniu, podczas gdy ostatni z członów prawej strony równania może być utożsamiony z członem źródłowym równania przepływu, tj.:

$$\tilde{R} = \tilde{R} \left(\frac{\partial h}{\partial x}, \frac{\partial h}{\partial y} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial T_l} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial T}{\partial T_l} \frac{\partial h}{\partial y} \right) \right], \quad (l = 1, \dots, L) \quad [2.21]$$

Równanie to uzupełnione odpowiednimi warunkami brzegowymi dla elementów czułości może być rozwiązane jedną z metod numerycznych stosowanych zwykle do rozwiązywania równania przepływu [2.1]. Przybliżone wartości elementów jacobianu, będące rozwiązaniem numerycznym równania [2.17], są następnie wykorzystywane w procedurze iteracyjnej Gaussa-Newtona [2.19]. Ostatecznie, w wyniku procesu iteracyjnego otrzymuje się dostatecznie dokładne przybliżenie wartości parametru T w L punktach dyskretyzacji.

2.2. PARAMETRY MIGRACJI ZANIECZYSZCZEŃ

Z rozważań przedstawionych w rozdziale 1 wynika, że modele transportu masy są w ogólnym przypadku dość złożone oraz że ze względu na jednoczesne występowanie różnych skal nie ma pewności, czy przyjęty model jest adekwatny do rozważanej sytuacji hydrogeologicznej.

Parametrami migracji zanieczyszczeń są wszystkie stałe fizyczne występujące w równaniach transportu [1.23], [1.23a] i [1.23b]. Niektóre z nich, takie jak współczynnik dyspersji hydrodynamicznej $\underline{D_h^*}$ i współczynnik retardacji R występują w równaniu transportu w sposób jawny. Pozostałe, takie jak współczynnik filtracji k oraz współczynnik porowatości efektywnej n_e , wchodzą do

równania [1.23] poprzez prędkość porową (prawo Darcy) oraz definicję $\underline{D_h^*}$ – [1.20]. W rozdziale 2.1. omówiono ogólne zasady eksperymentalnego wyznaczania współczynnika filtracji, w zakresie szczegółów metodologicznych i instrumentalnych odsyłając czytelnika do licznych dostępnych poradników i podręczników. Metoda wyznaczania współczynnika retardacji R oraz metodyka wyznaczania współczynnika porowatości efektywnej są omówione w rozdziale 2.2.2. Niniejszy rozdział poświęcony jest wyłącznie metodom wyznaczania współczynnika dyspersji hydrodynamicznej $\underline{D_h^*}$. W szczególności omówiona jest metoda laboratoryjna wyznaczania wartości tego parametru w przypadku bardzo małych prędkości porowych, tj. dla tych przypadków, gdy o transporcie substancji w wodach podziemnych decyduje proces dyfuzji, a współczynnik $\underline{D_h^*}$ jest praktycznie równy współczynnikowi dyfuzji molekularnej.

2.2.1. Wyznaczanie parametrów dyspersji

Najmniej wątpliwości powstaje podczas szacowania parametrów procesów transportowych w skali makro, typowej dla większości kolumnowych eksperymentów laboratoryjnych. Wartości stałych dyspersji α_L , α_T szacuje się wówczas poprzez dopasowanie teoretycznej i eksperymentalnej krzywej przejścia substancji rozpuszczonej przez jednowymiarową kolumnę zawierającą nie-naruszoną próbkę gruntu (ang. *breakthrough curve*) – metodą najmniejszych kwadratów. Dla różnych warunków brzegowych wymuszających transport danej substancji w kolumnie znane są odpowiadające im krzywe teoretyczne, będące jednowymiarowymi analitycznymi rozwiązaniami równania [1.23]. W eksperymentach jednowymiarowych bezpośrednio szacowane są wartości stałej dyspersji podłużnej α_L , natomiast dla stałej dyspersji poprzecznej α_T przyjmuje się wartości o rząd wielkości mniejsze. Praktyka wskazuje, że tego rodzaju oszacowanie względnych wartości α_L i α_T nie prowadzi do dużych błędów. Bardziej dokładną wartość stałej dyspersji poprzecznej α_T można uzyskać przeprowadzając eksperymenty dwuwymiarowe, polegające na badaniu procesu transportu masy w prostopadłościennych dużych próbach ośrodka porowatego, do którego badana substancja jest wprowadzana poprzez odpowiednio usytuowaną szczelinę.

Liczne dane doświadczalne wskazują, że wartości stałych dyspersji α_L i α_T wyznaczone w eksperymentach laboratoryjnych (np. w eksperymentach kolumnowych na próbkach gruntu wielkości rzędu 1 m) nie sprawdzają się, gdy są stosowane w modelach służących do interpretowania wyników badań polowych. Na przykład, stała dyspersji podłużnej α_L , przyjmująca w doświadczeniach laboratoryjnych wartości kilku centymetrów, w eksperymentach polowych z wykorzystaniem znaczników jest rzędu kilku metrów, a w dużych eksperymentach w skali regionalnej osiąga wartości dziesiątek, a nawet setek metrów. Tymczasem najbardziej interesujące z praktycznego punktu widzenia jest właśnie przejście od skali próbki (skali makro) do skali warstwy wodonośnej (skali mega). W skali warstwy wodonośnej pojawiają się bowiem niejednorodności właściwości dyspersyjnych ośrodka gruntowego niewystępujące w próbach laboratoryjnych. Substancja rozpuszczona w wodzie jest rozpraszana w różnym stopniu przez całe spektrum niejednorodności występujących w warstwie wodonośnej, co powoduje pozorną zależność współczynnika dyspersji od drogi, jaką przebywają cząstki danej substancji (lub, równoważnie, od czasu przejścia pomiędzy dwoma punktami warstwy). Liczne eksperymenty polowe wskazują także,

że na przykład w skałach osadowych o wyraźnej stratyfikacji poziomej stała dyspersji odpowiadająca kierunkowi pionowemu jest zwykle mniejsza od stałej dyspersji w kierunku poziomym nawet o kilka rzędów wielkości. W rezultacie stałe dyspersji α_L i α_T nie doczekały się opracowania uniwersalnych tablic podobnych do tablic dla współczynnika dyfuzji molekularnej (tab. 1.2). Wielu autorów, między innymi C. Zheng i G.D. Bennett (2002), proponuje jedynie statystyczne zestawienie podawanych w literaturze wartości stałych dyspersji uzyskanych w wyniku przeprowadzenia dziesiątków eksperymentów polowych dla różnych skal przestrzennych tych eksperymentów. Zestawienia te w postaci wartości doświadczalnych zależności $\alpha_L = \alpha_L(l)$ oraz $\alpha_T = \alpha_T(l)$, gdzie l – skala przestrzenna eksperymentu, są przedstawione jako punkty w układzie logarytmiczno-logarytmicznym. Jakkolwiek monotoniczna (narastająca) zależność stałych dyspersji od skali jest raczej oczywista, to rozrzut chmury punktów doświadczalnych wskazuje, że zależności $\alpha_L = \alpha_L(l)$ oraz $\alpha_T = \alpha_T(l)$ są silnie zależne od warunków hydrogeologicznych w miejscu wykonywania eksperymentu oraz od sposobu wykonania doświadczenia polowego.

Uznając, że wartości te nie są dostatecznie wiarygodne, C. Zheng i G.D. Bennett (*op.cit.*) prezentują zestawienia tych samych wartości z jednoczesnym podziałem wyników na trzy klasy: a) bardzo wiarygodne, b) przeciętnie wiarygodne oraz c) wyniki o niskiej wiarygodności. Podobne zestawienia (wykresy) podawane są także w innych opracowaniach dotyczących transportu zanieczyszczeń w warstwach wodonośnych, np. C.W Fetter (1993) lub F.B. Bedient i in. (1994). Jednym z niewielu źródeł podających tabelarycznie zestawienie wartości współczynników dyspersji jest praca J.W. Mercera, S. Thomasa i B. Rossa (1982), w której zostały przedstawione wyniki obliczeń współczynników α_L i α_T w eksperymentach amerykańskich. Bardziej aktualne zestawienia zawiera książka K. Spitz i J. Moreno *A practical guide to groundwater and solute transport modeling* (1996). **Obecnie wartości stałych dyspersji dla różnych utworów geologicznych można znaleźć w publicznej bazie danych Envirobrowser na stronie internetowej www.georef.com.** W tej samej bazie danych dostępne są wartości innych parametrów procesu migracji substancji w warstwach wodonośnych. Tabela 2.1 zawiera wartości stałej dyspersji wybrane z tej bazy danych. Biorąc pod uwagę aktualny stan wiedzy na temat dyspersji, należy dane te traktować jako orientacyjne. Konkretnie warunki hydrogeologiczne oraz sposób przeprowadzenia eksperymentu polowego mogą prowadzić do wartości o rząd, a nawet o dwa rzędy wielkości różnych od podanych w tej tabeli.

T a b e l a 2.1

Wartości stałych dyspersji podłużnej α_L dla różnych skal eksperymentów; D_{char} – odległość charakterystyczna eksperymentu identyfikacyjnego (Envirobrowser)

Utwory geologiczne	D_{char} [m]	α_L [m]	Źródło
1	2	3	4
Aluwia	40	3	Iris P., 1980. Contribution a l'étude de la valorisation energetique des aquiferes peu profonds, these de docteur-ingenieur. Ecol des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
Aluwia	13	30,5	Konikow L.F., Bredehoeft J.D., 1974. Modeling flow and chemical quality changes in an irrigated stream-aquifer system. <i>Water Resources. Res.</i> , 10, 3: 546–562.
Aluwia	18	30,5	Daniels W.R. (ed.), 1982. Laboratory field studies related to the radionuclide migration project. Progress Report LA-8670-PR Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, NM.

T a b e l a 2.1 cd.

1	2	3	4
Aluwia	3200	61	Robson S.G., 1978. Application of digital profile modeling techniques to ground water solute transport at Barstow, California, USGS Water Supply Pap., 2050.
Aluwia	10000	61	Robson S.G., 1974. Feasibility of digital waste quality modeling illustrated by application at Barstow, Californial. USGS Water Resources Investigations: 46–73.
Aluwia	6,4	15,2	<i>Ibidem</i>
Aluwia	15	3	Dieulin A., 1980. Propagation de pollution dans un aquifere alluvial: L'effet de parcours. Doctoral dissertation, Univ. Pierre et Marie Curie-Paris VI and l'Ecole Natl. Super. Des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
Aluwia (żwiry)	290	41	New Zealand Ministry of Works and Development. Water and Soil Division, 1977. Movement of contaminants into and through the Here-taunga Plains aquifer, Report, Wellington
Aluwia (żwiry)	25		<i>Ibidem</i>
Piaski	13		Molinari J., Peaudecerf P., 1977. Essais conjoints en laboratoire et sur le terrain en vue d'une approach simplefíee de la prevision des propa-gations de substances miscibles dans les aquiferes reels. Paper presen-ted at Symposium.
Piaski	13	1	Sauty J.P., 1977. Contribution a l'identification des parameters de di-spersion dans les aquiferes par interpretation des experiences de traca-ge, dissertation. Univ. Sci. Et Med. et Inst. Natl. Polytecy. de Grenoble, Grenoble, France.
Piaski	6	0,16	Kreft A., Lenda A., Turek B., Zuber A., Czauderna K., 1974. Determi-nation of effective porosities by the two-well pulse method. Isot. Tech. Groundwater Hydrol., Proc. Symp., 2: 295–312.
Piaski			Lee D.R., Cherry J.A., Pickens J.F, 1980. Groundwater transport of a salt tracer through a sandy lakebed. <i>Limnol. Oceanogr.</i> , 25, 1: 46–61.
Piaski	6	0,01	<i>Ibidem.</i>
Piaski	2		Meyer B.R., Bain C.A.R., Dejesus A.S.M., Stephenson D., 1981. Ra-diotracer evaluation of groundwater dispersion in a multilayered aquifer. <i>J. Hydrol.</i> , 50, 1/3: 259–271.
Piaski	100000		Wood W., 1981. A geochemical method of determining dispersivity in regional groundwater systems. <i>J. Hydrol.</i> , 54, 1/3: 209–224
Piaski	3	0,03	Pickens J.F., Grisak G.E., 1981. Scale dependent dispersion in a strati-fied granular aquifer. <i>Water Resources Res.</i> , 17, 4: 1191–1211.
Piaski	8	0,5	<i>Ibidem.</i>
Piaski fluwialne	25	1,6	Kies B., 1981. Solute transport in unsaturated field soil and in groun-dwater. Ph.D. dissertation. Dept. of Agron. New Mexico, Sate Univ., Las Cruces.
Piaski fluwialne	40	0,06	Moltyaner G.L., Killey R.W.D., 1988. Twin Lake tracer tests: Tran-sverse dispersion. <i>Water Resources Res.</i> , 24, 10: 1628–1637.

Tabela 2.1 cd.

1	2	3	4
Piaski fluwio-glacialne	90	0,43	Freyberg D.L., 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: 2. Spatial movements and the advection and dispersion of nonreactive tracers. <i>Water Resources Res.</i> , 22, 13: 2031–2046.
Piaski fluwio-glacialne	600	30	Egboka B.C.E., Cherry J.A., Farvolden R.N., Frind E.O., 1983. Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study, 3, Tritium as an indicator of dispersion and recharge. <i>Hydrol.</i> , 63: 51–80.
Piaski fluwio-glacialne	90	0,5	Rajaram H., Gelhar L.W., 1991. Three-dimensional spatial moments analysis of the Borden tracer test. <i>Water Resources Res.</i> , 27, 6: 1239–1251.
Piaski fluwio-glacialne	700	7,6	Sykes J.F., Pahwa S.B., Ward D.S., Lantz D.S., 1983. The validation of SWENT, a geosphere transport model. Scientific Computing. (red. R. Stapleman i in.). Amsterdam: IMAES/North Holland: 351–361.
Piaski fluwio-glacialne	11	0,08	Sudicky E.A., Cherry J.A., Frind E.O., 1983. Migration of contaminants in groundwater at a landfill: a case study, 4, a natural-gradient dispersion test. <i>J. Hydrol.</i> , 63: 81–108.
Piaski średnie uwarstwione	30,3	4	Huyakorn P.S., Anderson P.F., Motz F.J., Guven O., Melville J.G., 1986. Simulations of two-well tracer tests in stratified aquifers at the Chalk River and the Mobile sites. <i>Water Resources Res.</i> , 22, 7: 1016–1030.
Piaski średnie i grube	250	0,96	Garabedian S.P., Gelhar L.W., Celia M.A., 1988. Large-scale dispersive transport in aquifers: Field experiments and reactive transport theory. Report 315. Ralph M. Parsons Lab. for Water Resources and Hydrodynamics, MIT, Cambridge.
Piaski drobne i średnie	57,3	1,5	Papadopoulos S.S., Larson S.P., 1978. Aquifer storage of heated water: II. Numerical simulation of field results. <i>Groundwater</i> , 16, 4: 242–248.
Piasek gliniasty	57,3	0,76	Sykes J.F., Pahwa S.B., Ward D.S., Lantz D.S., 1983. The validation of SWENT, a geosphere transport model. Scientific Computing. (red. R. Stapleman i in.). Amsterdam: IMAES/North Holland: 351–361.
Piaski fluwio-glacialne ze żwirami	3500	6	Biershenk W.H., 1959. Aquifer characteristics and groundwater movement at Hanford. Report HW-60601. Hanford At. Products Oper., Richland, WA.
Piaski fluwio-glacialne ze żwirami	20000	30,5	Ahlstrom S.W., Foote H.P., Arnett R.C., Cole C.P., Serne R.J., 1977. Multicomponent mass transport model: Theory and numerical implementations (discrete-particle-random-walk-version). Report. BN-WL-2127.
Piaski z iłem i żwirem	79,2	15,2	Ilson L.G., 1971. Investigations on the subsurface disposal of waste effluents at inland sites. Res. Develop. Progress Report 650. U.S. Dept. of Interior, Washington DC.
Piaski ze żwirem i iłem	11	2	Roberts P.V., Reinhard M., Hopkins G.D., Summers R.S., 1981. Advection-dispersion-sorption models for simulating the transport of organic contaminants. Paper presented at International Conference on Ground Water Quality Research.
Piaski i żwiry	152	0,015	Wood W.W., Ehrlich G.G., 1978. Use of baker's yeast to trace microbial movement in groundwater. <i>Groundwater</i> , 16, 6: 398–403.

T a b e l a 2.1 cd.

1	2	3	4
Piaski i żwiry	16,4	2,13	Naymik T.G., Barcelona M.J., 1981. Characterization of a contaminant plume in ground water, Meredosia, Illinois. <i>Groundwater</i> , 19, 5: 517–526.
Piaski i żwiry	150		Sauty J.P., 1977. Contribution a l'identification des parametres de dispersion dans les aquiferes par interpretation des experiences de traca-ge, dissertation. Univ. Sci. Et Med. et Inst. Natl. Polytecy. de Grenoble, Grenoble, France.
Piaski i żwiry	43400	91,4	Vaccaro J.J., Bolke E.L., 1983. Evaluation of water quality characteristics of part of the Spokane aquifer, Washington and Idaho, using a solute transport digital model. USGS Open File Report: 82–769.
Piaski i żwiry	18,3	0,26	Wiebenga W.A. i in., 1967. Radioisotopes as groundwater tracers. <i>J. Geophys. Res.</i> , 72, 16: 4081–4091
Piaski i żwiry z soczewkami glin	19	2	Lau L.K., Kaufman W.J., Todd D.K., 1957. Studies of dispersion in a radial flow system. Canal Seepage Research: Dispersion phenomena in flow through porous media. Progress Report 3. I.E.R. Ser. 93, Issue 3., Sanit. Eng. Res. Lab. Dept.
Piaski i żwiry z soczewkami glin	1000	12	Fried J.J., 1975. Groundwater Pollution. Elsevier, New York.
Piaski i żwiry z soczewkami glin	800	15	<i>Ibidem</i>
Piaski i żwiry fluwiogłacjalne z przewarstwieniami ilów	10,4	0,7	Hoehn E., 1983. Geological interpretation of local-scale tracer observations in a river-ground water infiltration system. Draft report. Swiss Fed. Inst. Reactor Res. (EIR). Wurenlingen, Switzerland.
Piaski i żwiry fluwiogłacjalne z przewarstwieniami ilów	100	6,7	Hoehn E., Santschi P.H., 1987. Interpretation of tracer displacement during infiltration of river water to groundwater. <i>Water Resources Res.</i> , 23, 4: 633–640.
Piaski i żwiry fluwiogłacjalne z przewarstwieniami ilów	100	10	<i>Ibidem</i>
Piaski i żwiry fluwiogłacjalne z przewarstwieniami ilów	500	58	<i>Ibidem</i>
Piaski i żwiry niejednorodne	200	7,5	Rajaram H., Gelhar L.W., 1991. Three-dimensional spatial moments analysis of the Borden tracer test. <i>Water Resources Res.</i> , 27, 6: 1239–1251.
Piaski i żwiry z otoczkami	6	11	Fried J.J., Ungemach P., 1971. Determination in situe du coefficient de dispersion longitudinal d'un milieu poreux naturel. <i>C.r. Acad. Sci.</i> , Ser. 2, 272: 1327–1329.

Tabela 2.1 cd.

1	2	3	4
Żwiry	700	130	Werner A. i in., 1983. Nutzong von Grundwasser für Wärmepumpen. Versickerungstest Aeßlingen, Versuch 2., 1982/83. Water and Energy Management Agency of the State of Bern, Switzerland.
Żwiry fluwio-glacialne	10	5	Klotz D., Seiler K.P., Moser H., Neumaier F., 1980. Dispersivity and velocity relationship from laboratory and field experiments. <i>J. Hydrol.</i> , 45, 3/4: 169–184.
Żwiry z otoczkami	9	14	New Zealand Ministry of Works and Development, Water and Soil Division, 1977. Movement of contaminants into and through the Here-tunga Plains aquifer. Report. Wellington.
Piaskowce i osady aluwialne	50000	200	Gupta S.K., Taji K.K., Luthin J.N., 1975. A three-dimensional finite element groundwater model. Report UCAL-WRC-C-152. California Water Resour. Cent., Univ. of California, Davis. (Available as NTIS PB 248-925 from Natl.
Piaskowce z przewarstwieniami iłw i glin	28	1	Harpaz Y., 1965. Field experiments in recharge and mixing through wells. Underground Water Storage Study Tech. Report 17. Publ. 483. Tahal-Water Plann. For Isr., Tel Aviv.
Piaskowce	3	0,16	Oakes D.B., Edworthy D.J., 1977. Field measurement of dispersion coefficients in the United Kingdom. Ground Water Quality, Measurement, Prediction, and Protection. Reading, England: Water Research Centre: 327–340.
Skały wapienne	2000	170	Bredehoeft J.D., Pinder G.F., 1973. Mass transport in flowing groundwater. <i>Water Resources Res.</i> , 9, 1: 144–210.
Skały wapienne	91	11,6	Fenske P.R., 1973. Hydrology and radionuclide transport, monitoring well HT-2m, Tatum Dome, Mississippi. Proj. Report 25, Tech. Report NVC-1253-6. Cent. For Water Resour. Res., Desert Res. Inst., Univ. of Nevada Syst., Reno.
Skały wapienne	41,5	20,8	Kreft A., Lenda A., Turek B., Zuber A., Czaderna K., 1974. Determination of effective porosities by the two-well pulse method. <i>Isot. Tech. Groundwater Hydrol., Proc. Symp.</i> , 2: 295–312.
Skały wapienne spełkane	490	6,7	Segol G., Pinder G.F., 1976. Transient simulation of saltwater intrusion in southeastern Florida. <i>Water Resources Res.</i> , 12, 1: 65–70.
Skały wapienne spełkane	32000	23	Rabinowitz D.D., Gross G.W., 1972. Environmental tritium as a hydrometeorological tool in the Roswell Basin, New Mexico. Tech. Completion Report OWRR: A-037-NMEX. New Mexico Water Resources Res. Inst., Las Cruces.
Kreda	8	1	Invanovitch M., Smith D.B., 1978. Determination of aquifer parameters by a two-well pulsed method using radioactive tracers. <i>J. Hydrol.</i> , 36, 1/2: 354–5.
Kreda spełkana	8	3,1	<i>Ibidem</i>
Dolomity	250	7	Lenda A., Zuber A., 1970. Tracer dispersion in groundwater experiments, <i>Isot. Hydrol. Proc. Symp.</i> : 619–641.
Dolomity spełkane	55	38	Grove D.B., Beetem W.A., 1971. Porosity and dispersion constant calculations for a fractured carbonate aquifer using the two-well tracer method. <i>Water Resources Res.</i> , 7, 1: 128–134.

T a b e l a 2.1 cd.

1	2	3	4
Dolomity spękane	23	5,2	Bentley H.W., Walter G.R., 1983. Two-well recirculating tracer tests at H-2: Waste Isolation Pilot Plant (WIPP), Southwest New Mexico, Draft paper, Hydro Geochem., Inc., Tucson, AZ.
Dolomity spękane	21,3	2,1	Kreft A., Lenda A., Turek B., Zuber A., Czauderna K., 1974. Determination of effective porosities by the two-well pulse method. Isot. Tech. Groundwater Hydrol., Proc. Symp., 2: 295–312.
Dolomity spękane	122	15	Claasen H.C., Cordes E.H., 1975. Two-well recirculating tracer test in fractured carbonate rock. <i>Nevada Hydrol. Sci. Bull.</i> , 20, 3: 367–382.
Skały krystaliczne	538	134	Webster D.S., Prodcter J.F., Marine I.W., 1970. Two-well tracer test in fractured crystalline rock. USGS Water Supply Paper, 1544-I.
Granity spękane	17	2	Goblet P., 1982. Interpretation d'expériences de tracage en milieu granitique (site B). Report LHM/RD/82/11. Cent. D'Inf Geol., Ecole Natl. Super. Des Mines de Paris. Fontainebleau, France.
Granity spękane	5	0,5	Dieulin A., 1981. Lixiviation in situ d'un gisement d'uranium en milieu granitique. Draft Report LHM/RD/81/63. Ecole Natl. Super. Des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Rozwiązując problemy praktyczne związane z transportem zanieczyszczeń w warstwach wodonośnych, niektórzy autorzy (np. C.W. Fetter, 2001) zalecają stosowanie prostej reguły określającej pierwsze przybliżenie stałej podłużnej dyspersyjności α_L , mianowicie: *przybliżoną wartością stałej dyspersji podłużnej α_L jest 0,1 pomnożone przez skalę przestrzenną systemu hydrogeologicznego, w którym rozpatrywany jest proces dyspersji substancji rozpuszczonej w wodzie podziemnej*. W rezultacie, jeśli symulowany jest transport dyspersyjny substancji rozpuszczonej w kolumnie laboratoryjnej o długości 1 m, to przybliżona wartość współczynnika α_L wynosi 0,1 m. Jeśli symulacja dotyczy warstwy wodonośnej o długości 1 km, to należy spodziewać się, że przybliżona wartość współczynnika α_L będzie wynosić około 100 m. Tę zasadę potwierdzają badania prowadzone przez M. Xu i Y. Ecksteina (1995), którzy zintegrowali swoje wyniki w zależności regresyjnej [4.13].

Prace L.W. Gelhara i C.L. Axness (1983) wskazują, że zmienność stałej dyspersji w warunkach polowych jest wywołana przede wszystkim makroskalowymi niejednorodnościami współczynnika filtracji. Autorzy ci proponują następujące podejście teoretyczne do problemu szacowania współczynników dyspersji podłużnej i poprzecznej w warunkach polowych:

$$\tilde{A}_L = A_L + \alpha_L + D_M^* / v_p \quad [2.24]$$

$$\tilde{A}_T = \alpha_T + D_M^* / v_p \quad [2.25]$$

gdzie:

A_L – asymptotyczna stała dyspersji,

D_M^* – efektywny współczynnik dyfuzji molekularnej, wzór [1.5], [m²/s],

v_p – średnia prędkość porowa [m/s].

Należy zwrócić uwagę, że w skali warstwy wodonośnej asymptotyczna stała dyspersji podłużnej A_L jest znacznie większa od wartości mikroskopowej stałej dyspersji podłużnej α_L oraz od współczynnika dyfuzji molekularnej D_M^* . Często więc wypadkowa asymptotyczna stała dyspersji podłużnej $\tilde{A}_L$ jest reprezentowana przez A_L . Jednocześnie wypadkowa asymptotyczna stała dyspersji poprzecznej $\tilde{A}_T$ nie zawiera odpowiednika A_T , co tłumaczy, dlaczego stała dyspersji podłużnej $\tilde{A}_L$ jest w warunkach polowych większa od stałej dyspersji poprzecznej $\tilde{A}_T$ o kilka rzędów wielkości. Problemem podstawowym w podejściu teoretycznym zaproponowanym przez Gelhara jest sposób wyznaczenia stałej A_L . Jak wspomniano wcześniej, rozpraszanie substancji rozpuszczonej w wodzie w skali warstwy wodonośnej jest wynikiem zmienności przestrzennej pola losowego współczynnika filtracji. Ujmuje to następująca zależność (P.A. Domenico, F.W. Schwartz, 1990):

$$A_L = \frac{\sigma_Y^2 \lambda}{\gamma^2} \quad [2.26]$$

gdzie:

σ_Y^2 – wariancja pola losowego współczynnika filtracji przetransformowanego wg zależności

$$Y = \ln(k),$$

λ – charakterystyczna długość korelacji pola Y (tj. logarytmu współczynnika filtracji),

γ – parametr o wartości bliskiej 1.

Wyznaczenie stałej dyspersji w skali warstwy wodonośnej A_L wymaga więc posiadania dostatecznej informacji o polu losowym współczynnika filtracji k (lub o jego logarytmie naturalnym Y). Gdy taka informacja nie jest dostępna, jedynym sposobem wyznaczenia wartości $\tilde{A}_L$ i $\tilde{A}_T$ jest wykonanie czynnych eksperymentów znacznikowych i rozwiązanie zagadnienia odwrotnego w skali warstwy wodonośnej w sposób analogiczny do eksperymentów laboratoryjnych, tj. z wykorzystaniem rozwiązań analitycznych równania adwekcji–dyspersji (A–D), lub kalibrowanie wartości tych parametrów poprzez dopasowywanie rozwiązań numerycznych równania A–D do wartości stężeń substancji rozpuszczonej i transportowanej w wodzie podziemnej, obserwowanych w piezometrach i studniach zupełnych w danej warstwie.

W rozdziale 1 zwrócono uwagę na fakt, że z definicji [1.20] współczynnika dyspersji hydrodynamicznej wynika bezpośrednio, iż w przypadku małych prędkości porowych współczynnik ten jest równy współczynnikowi dyfuzji molekularnej. W takich sytuacjach zagadnienie wyznaczania współczynnika staje się zagadnieniem wyznaczania współczynnika dyfuzji molekularnej. Ten graniczny przypadek oznacza jednak nieco inne podejście eksperymentalne, niż ma to miejsce, gdy wyznaczany parametr migracji (współczynnik dyspersji hydrodynamicznej) jest sumą współczynnika dyspersji mechanicznej i współczynnika dyfuzji molekularnej.

Poniżej przedstawione są:

I – dwie podstawowe metody wyznaczania *współczynnika dyspersji* na podstawie jednowymiarowych *rozwiązań analitycznych równania A–D* (Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, 1968; M.Th. van Genuchten i in., 1982):

a) *metoda laboratoryjna* – służąca do wyznaczania wartości α_L jednorodnej próbki skały (skala makro-),

- b) *metoda polowa* – służąca do wyznaczania wartości α_L jednorodnej warstwy wodonośnej (skala mezo-),
- II – metoda laboratoryjna wyznaczania *współczynnika dyfuzji molekularnej* na podstawie jednowymiarowych *rozwiązań analitycznych równania dyfuzji* (R. Mieszkowski, 2000).

2.2.1.1. Metoda laboratoryjna wyznaczania stałej dyspersji podłużnej

Standardowy eksperyment laboratoryjny mający na celu identyfikację stałej dyspersji podłużnej przeprowadza się zwykle w warunkach ustalonego pola prędkości porowej w nienaruszonej próbce ośrodka skalnego umieszczonej w pionowej cylindrycznej kolumnie. Próbkę ma określoną długość L i wypełnia szczelnie kolumnę w celu uniknięcia niekontrolowanych efektów przyscienionych. Przez cały czas trwania eksperymentu, T , na wejściu podawany jest ze stałym wydatkiem roztwór wodny badanej substancji (substancji znacznikowej) o stałym stężeniu C_0 . Wartości stężenia substancji rozpuszczonej w wodzie, która migruje w próbce, mierzone są w dyskretnych chwilach czasu t_i , ($i = 1, \dots, T$) w punkcie pomiarowym odległym o x , ($0 < x < L$), od górnej krawędzi próbki. Niekiedy pomiaru stężenia badanej substancji dokonuje się w wodzie wypływającej z kolumny, tj dla $x = L$. Wyniki pomiarów stężenia $C(x, t_i)$, ($i = 1, \dots, T$) porównywane są z rozwiązaniami analitycznymi jednowymiarowego równania A–D, co pozwala wyznaczyć stałą dyspersji podłużnej danej substancji w wybranym ośrodku skalnym. Należy zaznaczyć, że interpretacja wyników pomiarów kolumnowych zależy od sposobu pomiaru stężenia substancji migrującej w próbce ośrodka skalnego. Sposoby te, oznaczone w dalszym ciągu odpowiednio (a) oraz (b), oznaczają, że:

(a) stężenie badanej substancji mierzone jest metodą polegającą na uśrednianiu stężenia w poprzecznym przekroju pomiarowym kolumny zlokalizowanym w punkcie x , ($0 < x < L$). Urządzenie pomiarowe umieszczone jest na zewnątrz kolumny, by nie zaburzać procesu migracji w ośrodku skalnym. Przykładem jest pośredni pomiar chwilowego stężenia migrującej substancji radioaktywnej za pomocą detektora promieniowania umieszczonego na zewnątrz cylindra zawierającego próbkę skały. Natężenie promieniowania rejestrowane w danej chwili w punkcie x jest proporcjonalne do stężenia substancji radioaktywnej uśrednionego w przekroju kolumny (po uwzględnieniu poprawki na rozpad radioaktywny). Eksperyment taki można też wykonać posługując się znacznikiem barwiącym oraz dokonując pomiaru kolorymetrycznego barwnika przechodzącego przez dany przekrój pomiarowy. Naturalnie eksperyment taki można wykonywać, gdy ośrodek porowaty jest przezroczysty. Stężenie pomierzone przez tego typu urządzenia pomiarowe powinno więc być interpretowane jako *stężenie uśrednione po objętości* (ang. *volume averaged concentration*);

(b) stężenie badanej substancji mierzone jest metodami analizy chemicznej w wycieku z kolumny pomiarowej (tj. dla $x = L$) w dyskretnych chwilach czasu. Stężenie pomierzone przez tego typu urządzenie pomiarowe powinno więc być interpretowane jako *stężenie uśrednione po strumieniu* (ang. *flux averaged concentration*).

Dla uproszczenia analizy wyników pomiarów, zarówno w przypadku (a), jak i (b), stosuje się próbkę skały, która wraz z zawartą w niej wodą nie zawiera w chwili początkowej badanej substancji lub zawiera niewielką tylko masę tej substancji w porównaniu z masą przepływającą przez kolumnę podczas eksperymentu. Oznacza to, iż (zwykle) warunki eksperymentu gwarantują poprawność przyjęcia zerowego warunku początkowego, tj. $C(x, 0) = 0$ dla $x \geq 0$.

Wartości stężenia substancji rozpuszczonej w wodzie migrującej w jednorodnej próbce badanego ośrodka porowatego (skały) pomierzone w punkcie x porównywane są z odpowiednimi rozwiązaniami analitycznymi jednowymiarowego równania A–D. Na górnym brzegu pojawia się wymuszenie w postaci stałego stężenia C_0 substancji badanej. Dla równania A–D, interpretowanego jako równanie na *stężenie uśrednione po strumieniu*, wymuszenie to wyznacza na górnym brzegu próbki warunek brzegowy I rodzaju postaci $-C(0, t) = C_0 \eta(t)$, gdzie $\eta(t)$ – funkcja skoku jednostkowego. Na brzegu dolnym ($x = L$) przyjmuje się zwykle warunek brzegowy $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$. Dla

równania A–D, interpretowanego jako równanie na *stężenie uśrednione po objętości*, wymieniony rodzaj wymuszenia wyznacza na górnym brzegu próbki warunek brzegowy III rodzaju postaci $v_p C_0 = v_p C - D_L^* \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0}$. Dla „długiej próbki” dolny warunek brzegowy odsunięty jest w niesko-

ńczoność, w związku z tym przyjmuje się zwykle następujący warunek brzegowy: $C(\infty, t) = 0$.

Poniżej metoda wyznaczania stałej dyspersji podłużnej przedstawiona jest w zależności od interpretacji stężenia.

Najczęściej stosowaną metodą w kolumnowych eksperymentach laboratoryjnych jest analiza krzywej przejścia (ang. *breakthrough curve*). Krzywa przejścia powstaje jako wynik analizy chemicznej wycieku z kolumny pomiarowej. W tym przypadku stężenie jest interpretowane jako stężenie uśrednione po strumieniu. Rozwiązanie analityczne jednowymiarowego równania A–D, (D.J. Furbish, 1997),

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_p \frac{\partial C}{\partial x} = D_L^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [2.27]$$

wyprowadza się wówczas dla warunku I rodzaju na górnym brzegu kolumny pomiarowej; $C = C_0$. Rozwiązanie to ma następującą postać (M.Th. van Genuchten i in., 1982):

$$\left(\frac{C(x, t)}{C_0} \right)^{an} = 0,5 \left[\operatorname{erfc} \left[\frac{(x - v_p t)}{2\sqrt{D_L^* t}} \right] + \exp(v_p x / D_L^*) \operatorname{erfc} \left[\frac{(x + v_p t)}{2\sqrt{D_L^* t}} \right] \right] \quad [2.28a]$$

gdzie:

v_p – średnia prędkość porowa [m/s],

D_L^* – współczynnik dyspersji podłużnej powiększony o zmodyfikowany współczynnik dyfuzji molekularnej (pierwszy element diagonalny macierzy dyspersji hydrodynamicznej, wzór [1.20]) [m²/s],

$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-y^2) dy$ – tzw. *komplementarna funkcja błędu*, która w postaci nieskończonego

szeregu dana jest następującym wzorem: $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{n!(2n+1)}$.

Prędkość porową v_p w warunkach przepływu ustalonego w eksperymentach kolumnowych wyznacza się ze wzoru [1.1] jako iloraz strumienia objętościowego q przez porowatość efektywną n_e , tj. jako $v_p = q / n_e = \frac{Q}{n_e A}$, gdzie Q – ustalony przepływ przez próbkę [m³/s], A – pole przekroju

poprzecznego próbki [m²]. Dla dostatecznie dużej wartości czasu t lub, równoważnie, dla dostatecznie dużej wartości odległości x drugi z członów rozwiązania [2.28a] można pominąć. Wówczas rozwiązanie [2.28a] przyjmuje postać:

$$\left(\frac{C(x,t)}{C_0} \right)^{an} = 0,5 \operatorname{erfc} \left[\frac{(x - v_p t)}{2\sqrt{D_L^* t}} \right] \quad [2.28b]$$

Względny błąd przybliżenia [2.28b] wynosi:

$$\frac{\partial C}{C} = 0,5 \sqrt{\frac{n_e D_L^*}{\pi x v_p}} \quad [2.29]$$

Widać, że wraz ze wzrostem odległości x przekroju pomiarowego od górnego brzegu próbki błąd przybliżenia [2.28b] maleje. Poprzez odpowiedni dobór tej odległości można uzyskać pożądaną wartość względnego błędu stężenia C , np. spowodować, by była ona zadany ułamek błędu pomiarowego.

Dla stężenia interpretowanego jako stężenie uśrednione po objętości na górnym brzegu kolumny pomiarowej stosuje się warunek brzegowy III rodzaju. Wówczas rozwiązanie równania A-D [2.27] ma następującą postać (M.Th. van Genuchten i in., 1974):

$$\left(\frac{C(x,t)}{C_0} \right)^{an} = 0,5 [L(x,t) - M(x,t)] + N(x,t) \quad [2.30]$$

gdzie:

$$L(x,t) = \operatorname{erfc} \left[\frac{x - v_p t}{\sqrt{4D_L^* t}} \right] \quad [2.30a]$$

$$M(x,t) = \left(1 + \frac{v_p (x + v_p t)}{D_L^*} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{x + v_p t}{\sqrt{4D_L^* t}} \right] \cdot \exp(v_p x / D_L^*) \quad [2.30b]$$

$$N(x,t) = v_p \sqrt{\frac{t}{\pi D_L^*}} \exp \left[\frac{v_p x}{D_L^*} - \frac{(x + v_p t)^2}{4D_L^* t} \right] \quad [2.30c]$$

Jeśli wartości $C(x, t)$ dla ustalonego x są znane z pomiaru dla szeregu chwil czasowych t_i ($i = 1, \dots, T$) oraz znana jest stała wartość stężenia C_0 zadanego w postaci skokowej na górnym brzegu, wówczas znany jest także stosunek:

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{C(x, t_i)}{C_0}, \quad (i = 1, \dots, T) \quad [2.31]$$

Wyznaczenie wartości stałej dyspersji polega na poszukiwaniu wartości D_L^* , która minimalizuje sumę kwadratów odchylek wartości pomierzonych [2.31] od wartości teoretycznych reprezentowanych przez prawe strony rozwiązań równania A–D [2.28] lub [2.30], tj.:

$$\min \sum_{i=1}^T \left[\frac{C_i}{C_0} - \left(\frac{C(x, t_i)}{C_0} \right)^{an} \right]^2 \quad [2.32]$$

Podsumowanie. Gdy pomiar wykonywany jest poprzez analizę wycieku z kolumny w punkcie $x = L$, wówczas stężenie interpretuje się jako *stężenie uśrednione po strumieniu*, a w funkcjonale [2.32] za wyrażenie $\left(\frac{C(x, t_i)}{C_0} \right)^{an}$ należy podstawić rozwiązanie analityczne [2.28]. Jeśli pomiar stężenia jest wykonywany za pomocą przyrządu pomiarowego zlokalizowanego w punkcie x , ($0 < x < L$), na zewnątrz kolumny pomiarowej i niezaburzającego przepływu roztworu znacznikowego, wówczas stężenie interpretowane jest jako *stężenie uśrednione po objętości*, a w funkcjonale [2.32] za wyrażenie $\left(\frac{C(x, t_i)}{C_0} \right)^{an}$ podstawia się wzór [2.30].

W obydwu przypadkach wartość D_L^{*opt} , wyznaczona na drodze minimalizacji funkcjonale [2.32] jest poszukiwaną wartością współczynnika dyspersji podłużnej. W istocie jest ona sumą współczynnika dyspersji mechanicznej oraz współczynnika dyfuzji:

$$D_L^{*opt} = \alpha_L \cdot v_p + D_M^* \quad [2.33a]$$

Stąd:

$$\alpha_L = (D_L^{*opt} - D_M^*) / v_p \quad [2.33b]$$

Wzór [2.33b] umożliwia bezpośrednie obliczenie wartości stałej dyspersji podłużnej pod warunkiem znajomości stałej dyfuzji molekularnej D_M^* . Stałą tę można odczytać z odpowiednich tablic (np. tab. 1.2a lub 1.2b) albo wyznaczyć na drodze odrębnego eksperymentu – patrz rozdz. 2.2.1.3.

Analogiczne postępowanie identyfikacyjne można stosować, gdy zamiast stałej wartości stężenia substancji znacznikowej w strumieniu wody na wejściu do kolumny pomiarowej wprowadza się *jednorazowy impuls masy M* badanej substancji. Wówczas w funkcji kryterialnej [2.32] zamiast stosunku C/C_0 wprowadza się stosunek C/M , a zamiast wyrażenia [2.28] lub [2.30] wprowadza się odpowiednie rozwiązania równania A–D dla chwil t_i , ($i = 1, \dots, T$). Podobnie jak dla zasilania ciągłego, rozwiązania analityczne równania A–D mają różną postać w zależności od interpretacji stężenia.

Gdy pomiaru stężenia dokonuje się w wycieku z kolumny pomiarowej, rozwiązanie analityczne równania A–D dla stężenia uśrednionego po strumieniu ma postać (A. Zuber, 1984):

$$\left(\frac{C(x, t_i)}{M} \right)^{an} = \frac{1}{n_e A} \frac{x}{v_p \sqrt{4\pi D_L^* t_i^3}} \exp \left[-\frac{(x - v_p t_i)^2}{4 D_L^* t_i} \right] \quad [2.34a]$$

Gdy pomiaru stężenia dokonuje się przyrządem umieszczonym na zewnątrz kolumny pomiarowej, rozwiązanie analityczne równania A–D dla *stężenia uśrednionego po objętości* ma postać (*op.cit.*):

$$\left(\frac{C(x, t_i)}{M}\right)^{an} = \frac{1}{n_e A} \left\{ \frac{2}{\sqrt{4\pi D_L^* t_i}} \exp\left[-\frac{(x - v_p t_i)^2}{4D_L^* t_i}\right] - \frac{v_p}{2D_L^*} \exp\left(\frac{v_p x}{D_L^*}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + v_p t_i}{\sqrt{4D_L^* t_i}}\right) \right\} \quad [2.34b]$$

gdzie:

n_e – porowatość efektywna [–].

W obydwu przypadkach, gdy substancja znacznikowa używana do eksperymentu jest radioaktywna, prawe strony wyrażeń [2.34a] i [2.34b] należy pomnożyć przez czynnik $\exp(-\lambda t_i)$, gdzie λ – stała rozpadu substancji znacznikowej [1/s].

2.2.1.2. Metoda połowa wyznaczania stałej dyspersji podłużnej

W metodzie tej pomierzone wartości stężenia substancji rozpuszczonej w wodzie pomierzone w piezometrze obserwacyjnym (punkcie obserwacyjnym) w dyskretnych chwilach czasowych są porównywane z rozwiązaniami analitycznymi równania A–D, opisującego *radialny* rozptyw tej substancji ze studni chłonnej. Studnia włącza do nieograniczonej warstwy wodonośnej wodę o stałym stężeniu C_0 [kg/m³] substancji znacznikowej, ze stałym wydatkiem Q [m³/s]. Równanie A–D dla przypadku radialnego rozptywu ma następującą postać:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\tilde{A}}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = \alpha_L \frac{\tilde{A}}{r} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad [2.35]$$

gdzie:

$$\tilde{A} = \frac{Q_0}{2\pi m n_e}$$

r – odległość od osi studni [m],

m – miąższość warstwy wodonośnej [m],

n_e – porowatość efektywna [–].

Należy zwrócić uwagę na fakt pominięcia dyfuzji w równaniu [2.35]. Dla dużych prędkości przepływu, wymuszonych w warstwie wodonośnej przez działanie studni chłonnej, procesy adwekcji i dyspersji są dominujące. Eksperyment przeprowadza się w warunkach *ustalonego* radialnego pola prędkości porowej. Podobnie jak w eksperymencie kolumnowym można przyjąć, że w chwili początkowej w warstwie nie występuje substancja znacznikowa lub że jej stężenie jest małe w porównaniu ze stężeniem C_0 występującym w wodzie dopływającej ze studni chłonnej. Oznacza to przyjęcie zerowego warunku początkowego, $C(r, 0) = 0$ dla $r \geq 0$. Na poboczniczy studni chłonnej, stanowiącej brzeg warstwy wodonośnej ($r = 0$), pojawia się wymuszenie w postaci stałego stężenia. Interpretacja $C(x, t)$ jako stężenia uśrednionego po strumieniu oraz przyjęcie warunku brzegowego I rodzaju $c(0, t) = C_0 \eta(t)$, gdzie $\eta(t)$ – funkcja skoku jednostkowego, prowadzi

do rozwiązania analitycznego równania A–D dla nieograniczonej warstwy wodonośnej w postaci (Guidebook on nuclear techniques in hydrology, 1968):

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)^{an} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{\frac{1}{2} \rho^2 - \tau}{\sqrt{\frac{4}{3} \rho^3}} \right\} \quad [2.36]$$

gdzie:

$$\rho = r / \alpha_L$$

$$\tau = At / \alpha_L^2$$

W odległości r od studni chłonnej lokalizuje się piezometr obserwacyjny, w którym w dyskretnych chwilach czasu $t_i, (i = 1, \dots, T)$, pobierane są próbki wody do analiz chemicznych. Sposób poboru prób wody powinien charakteryzować się niewielkim wpływem na wielkość mierzoną, tj. na stężenia substancji znacznikowej w ustalonym miejscu. Piezometr obserwacyjny (lub przyrząd do poboru prób wody z warstwy wodonośnej) powinien zatem charakteryzować się dobrym kontaktem hydraulicznym z ośrodkiem gruntowym oraz niewielką objętością czynną naczyń służących do poboru prób.

Gdy wartości stężeń $C_i = C(r, t_i)$ pomierzone w punkcie obserwacyjnym (np. w mikropiezometrze) są znane oraz znana jest stała wartość stężenia C_0 w studni chłonnej, wówczas znany jest także stosunek

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{C(r, t_i)}{C_0}, \quad (i = 1, \dots, T) \quad [2.37]$$

Wyznaczenie wartości stałej dyspersji podłużnej polega na poszukiwaniu wartości α_L , która minimalizuje sumę kwadratów odchylek wartości pomierzonych [2.37] od wartości teoretycznych, reprezentowanych przez prawą stronę równania [2.36], tj.

$$\min \sum_{i=1}^T \left[\frac{C_i}{C_0} - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{\frac{1}{2} \rho^2 - \tau_i}{\sqrt{\frac{4}{3} \rho^3}} \right\} \right]^2 \quad [2.38]$$

gdzie:

$$\tau_i = At_i / \alpha_L^2$$

Wartość α_L^{opt} wyznaczona na drodze minimalizacji funkcjonu [2.38] jest poszukiwanym parametrem procesu transportu substancji migrującej w warstwie wodonośnej.

2.2.1.3. Metoda laboratoryjna wyznaczania współczynnika dyfuzji molekularnej

Sposób przeprowadzenia doświadczenia kolumnowego służącego do oszacowania wartości współczynnika dyfuzji molekularnej D_M^* jest podobny jak eksperymentu opisanego w paragrafie 2.2.1.1, z tą różnicą, że prędkość porowa w takim eksperymencie jest praktycznie równa zero. Warunki zerowego przepływu są albo ustalone przez eksperymentatora, albo badany materiał porowaty charakteryzuje się słabą przepuszczalnością (grunty spoiste, np. ility), w rezultacie czego średnia prędkość porowa jest niewielka i w procesie transportu substancji rozpuszczonej *dominujący jest strumień dyfuzyjny*. Równanie A–D [2.27] ma w tym przypadku postać klasycznego równania dyfuzji

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_M^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [2.39]$$

Gdy substancja dyfundująca w wodzie podlega także sorpcji (liniowej) na powierzchni fazy stałej, parametrem wyznaczanym bezpośrednio z eksperymentu jest *pozorny współczynnik dyfuzji molekularnej*, tj. D_M^* / R . W takim przypadku w celu oszacowania wartości współczynnika dyfuzji molekularnej D_M^* , w odrębnym eksperymencie trzeba wyznaczyć współczynnik retardacji R (patrz rozdz. 2.2.2.3).

Typowy eksperyment służący do wyznaczania wartości współczynnika dyfuzji molekularnej D_M^* przeprowadza się przyjmując zerowy warunek początkowy, tj. $C(x, 0) = 0$ dla $x \geq 0$. W tym celu próbka skały wraz z zawartą w niej wodą nie powinna zawierać badanej substancji. Jeśli nie można tego uniknąć, eksperyment należy planować w ten sposób, by masa dyfundująca do próbki podczas jego trwania znacznie przewyższała masę substancji w badanej próbce.

Na górnym brzegu kolumny umieszcza się zbiornik dobrego wymieszania, zawierający roztwór znacznikowy o stałym stężeniu C_0 . Warunki eksperymentu wymagają, by dno zbiornika nie było zakolmatowane i badana substancja zawarta w zbiorniku mogła bez przeszkód wnikać do ośrodka porowatego próbki skały. Pozwala to na przyjęcie założenia o stałym stężeniu C_0 badanej substancji na górnym brzegu próbki, czyli przyjęcie warunku I rodzaju postaci $-C(0, t) = C_0 \eta(t)$, gdzie $\eta(t)$ – funkcja skoku jednostkowego. Najczęściej przyjmuje się także założenie, że próbka badanego materiału porowatego jest „długa”, co oznacza, że próbkę można uważać za nieskończenie długą, lub równoważnie, że wpływ warunku brzegowego na dolnym brzegu na stężenie badanej substancji w wodzie wewnątrz próbki jest niewielki. Nie jest to jednak warunek konieczny; poniżej przedstawione są wzory służące do interpretacji wyników pomiarów dyfuzji także dla próbek o skończonej długości.

Rozwiązanie równania [2.39] dla *długiej próbki* oraz wymienionego wyżej górnego warunku brzegowego i zerowego warunku początkowego ma postać (M.Th. van Genuchten i in., 1982; R. Mieszkowski, 2000):

$$\left(\frac{C(x, t)}{C_0} \right)^{an} = \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{\sqrt{4D_M^* t}} \right] \quad [2.40]$$

gdzie:

D_M^* – współczynnik dyfuzji molekularnej [m^2/s],

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-y^2) dy - \text{komplementarna funkcja błędu.}$$

Po założonym czasie (od kilkunastu do kilkuset dni) od momentu rozpoczęcia eksperymentu doświadczenie przerywa się. Moment przerywania eksperymentu wyznacza chwilę końcową t_k . Następnie badana próbka jest rozcinana na N_p cienkich plasterków o grubości kilku milimetrów. W plasterkach tych metodami analizy chemicznej oznacza się stężenie roztworu wskaźnikowego. Pozwala to określić rozkład dyfundującej substancji w próbce na chwilę końcową. Współczynnik dyfuzji molekularnej D_M^* wyznacza się, porównując uzyskany doświadczalnie rozkład stężenia z rozwiązaniem [2.40] równania dyfuzji [2.39] (R. Mieszkowski, 2000). Gdy oznaczone wartości stężenia roztworu znacznikowego w plasterkach $C(x_i, t_k)$ są znane dla ustalonej chwili końcowej t_k oraz znana jest stała wartość stężenia C_0 zadanego na górnym brzegu, wówczas znany jest stosunek

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{C(x_i, t_k)}{C_0}, \quad (i = 1, \dots, N_p) \quad [2.41]$$

Wyznaczenie wartości współczynnika dyfuzji molekularnej polega na poszukiwaniu wartości D_M^* , która minimalizuje sumę kwadratów odchylek wartości pomierzonych [2.41] od wartości teoretycznych, reprezentowanych przez prawą stronę równania [2.40], tj.:

$$\min \sum_{i=1}^{N_p} \left[\frac{C_i}{C_0} - \operatorname{erfc} \left[\frac{x_i}{2\sqrt{D_M^* t_k}} \right] \right]^2 \quad [2.42]$$

Wartość D_M^{*opt} wyznaczona na drodze minimalizacji funkcjonału [2.42] jest poszukiwanym oszacowaniem współczynnika dyfuzji molekularnej.

M.N. Ozisk (1980) podaje także postać rozwiązania równania dyfuzji [2.39] dla przypadku próbki o skończonej długości h . Rozważa on dwa przypadki:

a) dolny brzeg próbki jest nieprzepuszczalny (warunek brzegowy: $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ dla $x = h$). Wówczas rozwiązanie analityczne dla chwili końcowej t_k oraz plasterka znajdującego się w odległości x_i ($i = 1, \dots, N_p$) od górnego brzegu próbki ma postać:

$$\left(\frac{C(x_i, t_k)}{C_0} \right)^{an} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{(1+2n)h - x_i}{\sqrt{4D_M^* t_k}} \right) + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{(1+2n)h + x_i}{\sqrt{4D_M^* t_k}} \right) \quad [2.43a]$$

b) stężenie dyfundującej substancji na dolnym brzegu próbki jest równe zero, $C = 0$. Oznacza to, iż próbka na swoim dolnym brzegu jest w dobrym kontakcie hydraulicznym ze zbiornikiem do-brego wymieszania, w którym utrzymywane jest zerowe stężenie substancji znacznikowej. Wówczas rozwiązanie analityczne dla chwili końcowej t_k oraz plasterka znajdującego się w odległości x_i ($i = 1, \dots, N_p$) od górnego brzegu ma postać:

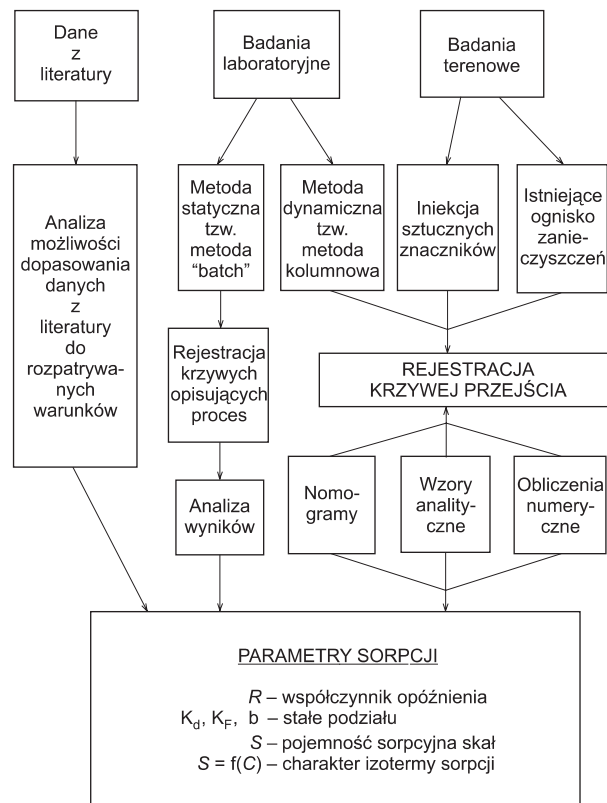
$$\left(\frac{C(x_i, t_k)}{C_0} \right)^{an} = \left(1 - \frac{x_i}{h} \right) - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n\pi} \cdot \exp(-\pi^2 n^2 D_M^* t_k) \cdot \sin \frac{n\pi x_i}{h} \quad [2.43b]$$

Sposób przeprowadzenia eksperymentów w przypadkach a) oraz b) jest analogiczny do przypadku „długiej” kolumny. Wartość D_M^{*opt} jest wyznaczana na drodze minimalizacji funkcjonu postaci:

$$\min \sum_{i=1}^N \left[\frac{C_i}{C_0} - \left(\frac{C(x_i, t_k)}{C_0} \right)^{an} \right]^2 \quad [2.44]$$

2.2.2. Wyznaczanie parametrów sorpcji

Parametry sorpcyjne określają interakcję zanieczyszczeń między wodą i fazą stałą (skała). Dla stanu równowagi podstawowe parametry to stałe podziału K_d , K_F , b [m^3/g] obliczane na podstawie izoterm sorpcji (por. rozdz. 1.6) oraz współczynnik opóźnienia migracji R [bezw.], określający o ile wolniejsza jest migracja składnika ulegającego sorpcji od rzeczywistej prędkości wód podziemnych U i/lub zanieczyszczeń konserwatywnych.



Ryc.2.6. Metody badania parametrów migracji zanieczyszczeń. Parametry sorpcji

T a b e l a 2.2

Wartość współczynnika podziału K_d dla wybranych metali (badany metodą statyczną)

Pierwiastek	Skala	K_d [ml/g]	Źródło
1	2	3	4
Ameryk	ił	50 000	A. Van Dalent i in., 1975
	piasek	400	A. Van Dalent i in., 1975
	glina pylasta	971 do 4830	J.C. Sheppard i in., 1976
	piasek gliniasty	714	J.C. Sheppard i in., 1976
	piasek	249 do 476	J.C. Sheppard i in., 1976
Antymon	piasek	0	Batelle Pacific NW Labs, 1978
Arsen	glina	0,14	Batelle Pacific NW Labs, 1978
	piasek	> 0,39	Radian Corp., 1975
	glina	> 78	Radian Corp., 1975
	glina	15	Dames & Moore, 1980
	ił	> 39	Radian Corp., 1975
	ił	0,1 do 1,6	R.A. Griffin i in., 1977
Kadm	piasek	0,68	Dames & Moore, 1980
	glina	0,8	Dames & Moore, 1980
	glina	4,5	Dames & Moore, 1980
	ił	0,17	R.A. Griffin i in., 1977
Cez	aluwia	121 do 3165	Nork i in., 1962
	skały węglanowe	13,5	W.E. Nork, P.R. Fenske, 1970
	mułowiec	309	W.E. Nork, P.R. Fenske, 1970
	piaskowiec	102	W.E. Nork, P.R. Fenske, 1970
	illit	26 000	R.E. Jackson, K.F. Inch, 1980
	kaolinit	2500	R.E. Jackson, K.F. Inch, 1980
	ił pylasty	3000	M.W. Wilding, D.W. Rhodes, 1963
	piaskowiec	102 do 389	D. Sokol, 1970
	mułowiec	309 do 541	D. Sokol, 1970
	piaskowiec	346 do 630	D. Sokol, 1970
	piaskowiec	613 do 10 300	V.J. Janzer i in., 1962
	mułowiec	1034 do 13 400	V.J. Janzer i in., 1962
	mułowiec	27 do 170	V.J. Janzer i in., 1962
	dolomit	51 do 6657	V.J. Janzer i in., 1962
	gips	419 do 3600	V.J. Janzer i in., 1962
	mułowiec	661 do 8250	V.J. Janzer i in., 1962
Chrom ogólny	piasek	1,3	Radian Corp., 1975
	glina	2,6	Radian Corp., 1975
	ił	2,6	Radian Corp., 1975

T a b e l a 2.2 cd.

1	2	3	4
Chrom ogólny	it	30,2	R.A. Griffin i in., 1977
	it	6,2	R.A. Griffin i in., 1977
Chrom III	it		Versar, 1979
Chrom IV	it		Versar, 1979
Kiur	glina pylasta	704 do 1330	J.C. Sheppard i in., 1976
	piasek gliniasty	106	J.C. Sheppard i in., 1976
	piasek	1240 do 1850	J.C. Sheppard i in., 1976
	glina zwięzła	73,7 do 97,7	J.C. Sheppard i in., 1976
	glina zwięzła	90 000 do 110 000	E. Nishita i in., 1976
	glina zwięzła	61 225 do 81 633	E. Nishita i in., 1976
	glina zwięzła	1634 do 1918	E. Nishita i in., 1976
	glina zwięzła	355 do 361	E. Nishita i in., 1976
Europ	piasek kwarcytowy	228 do 705	L. Baetsle, P. Pejonghe, 1962
Ołów	piasek	190	Dames & Moore, 1980
	glina	314	Dames & Moore, 1980
	glina	323	Dames & Moore, 1980
	it	15,2	R.A. Griffin i in., 1977
Rtęć	piaski	5,2	Radian Corp., 1975
	glina	130	Radian Corp., 1975
	it	> 35	Radian Corp., 1975
	it	> 65	Radian Corp., 1975
Pluton	piasek	2 do 3	K.C. Knoll, 1969
	piasek gruby	5,6	E.J. Evans, 1956
	piasek drobny	10	E.J. Evans, 1956
	pył gruby	11,3	E.J. Evans, 1956
	pył średni	33,5	E.J. Evans, 1956
	pył drobny	48,8	E.J. Evans, 1956
	it gruby	80,9	E.J. Evans, 1956
	glina zwięzła	386 do 474	E. Nishita i in., 1976
	glina zwięzła	3067 do 3105	E. Nishita i in., 1976
	glina zwięzła	1,4 do 4,6	E. Nishita i in., 1976
Selen	piasek	3,2	Versar, 1979
	piasek	15,6	Dames & Moore, 1980
	glina	16	Radian Corp., 1975
	glina	1088	Dames & Moore, 1980
	it	29	Radian Corp., 1975
	it	1,4	R.A. Griffin i in., 1977
	it	0,56	R.A. Griffin i in., 1977

T a b e l a 2.2 cd.

1	2	3	4
Stront	piasek kwarcytowy	1,7 do 38	L. Baetsle i in., 1963
	dolomity	5 do 14	F.W. Stead, 1963
	aluwium	48 do 2454	W.E. Nork i in., 1971
	ił pylasty	220 do 240	M.W. Wilding, D.W. Rhodes, 1963
	piaskowiec	1,13 do 2,08	D. Sokol, 1970
	mułowiec	8,32 do 9,56	D. Sokol, 1970
	piaskowiec	7,76 do 9,79	D. Sokol, 1970
	wapień	8,32	W.E. Nork, P.R. Fenske, 1970
	piaskowiec	1,37	W.E. Nork, P.R. Fenske, 1970
	wapień	0,19	W.E. Nork, P.R. Fenske, 1970
	illit	117 (760)	R.E. Jackson, K.F. Inch, 1980
	kaolinit	55 (257)	R.E. Jackson, K.F. Inch, 1980
	muskowit	82	R.E. Jackson, K.F. Inch, 1980
	biotyt	48	R.E. Jackson, K.F. Inch, 1980
	kwarc	0	R.E. Jackson, K.F. Inch, 1980
Uran	ił	39	D. Racon, 1973
	torf rzeczny	33	D. Racon, 1973
	ił	16	D. Racon, 1973
	kwarc	0	D. Racon, 1973
	kalcyt	7	D. Racon, 1973
	illit	139	D. Racon, 1973

T a b e l a 2.3

Wartość eksperymentalnie wyznaczonej stałej podziału K_{oc}
dla hydrofobowej sorpcji substancji organicznych (C.W. Fetter, 1999)

Składnik	K_{oc}	Źródło
Benzen	1,50	C.T. Chiou i in., 1983
	1,92	Karickhoff, Brown, Scott, 1979
	1,98	R.D. Rogers i in., 1980
Etylobenzen	2,22	C.T. Chiou i in., 1983
2,2' – dichlorobifenyl	3,92	C.T. Chiou i in., 1983
Tetrachloroeten	2,32	Chiou, Peters, Freed, 1979
Naftalen	3,11	Karickhoff, Brown, Scott, 1979
Piren	4,92	Karickhoff, Brown, Scott, 1979
	4,80	J.C. Means i in., 1980

T a b e l a 2.4

**Wzory empiryczne do określenia stałej podziału K_{OC} na podstawie stałej podziału
oktanol–woda K_{ow} (C.W. Fetter, 1999)**

Wzór zależności	Składnik chemiczny	Źródło
$\log K_{oc} = 0,52 \log K_{ow} + 0,62$	substytuty benzenu, pestycydy	G.G. Briggs, 1981
$\log K_{oc} = 1,00 \log K_{ow} - 0,21$	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	Karickhoff, Brown & Scott, 1979
$K_{oc} = 0,63 K_{ow}$	różnorodne związki organiczne	Karickhoff, Brown & Scott, 1979
$\log K_{oc} = 0,544 \log K_{ow} + 1,377$	związki organiczne, głównie pestycydy	E.E. Kenaga, C.A. Goring, 1980
$\log K_{oc} = 1,029 \log K_{ow} - 0,18$ $R^2 = 0,91, N = 13$	pestycydy	P.S.C. Rao, J.M. Davidson, 1980
$\log K_{oc} = 0,94 \log K_{ow} + 0,22$	s-triazyna, dinitroanilina	P.S.C. Rao, J.M. Davidson, 1980
$\log K_{oc} = 0,989 \log K_{ow} - 0,346$ $R^2 = 0,991, N = 5$	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	S.W. Karickhoff, 1981
$\log K_{oc} = 0,937 \log K_{ow} - 0,006$	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, s-triazyna	W.J. Lyman, 1982
$\ln K_{oc} = \ln K_{ow} - 0,7301$	DDT, dichlorodifenylotri-chloroetan, tetrachlorobifenyl, lindan, dichloropropan, kwas (2,4 dichlorofenoksy) octowy	P.J. McCall i in., 1983
$\log K_{oc} = 0,904 \log K_{ow} - 0,779$ $R^2 = 0,989, N = 12$	benzen, chlorowany benzen, polichlorowane bifenyle PCB	C.T. Chiou i in., 1983
$\log K_{oc} = 0,72 \log K_{ow} + 0,49$ $R^2 = 0,95, N = 13$	metylowany i chlorowany benzen	R.P. Schwarzenbach, J. Westall, 1981
$\log K_{oc} = 1,00 \log K_{ow} - 0,317$ $R^2 = 0,98, N = 22$	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	J.J. Hassett i in., 1980

R^2 – współczynnik determinacji

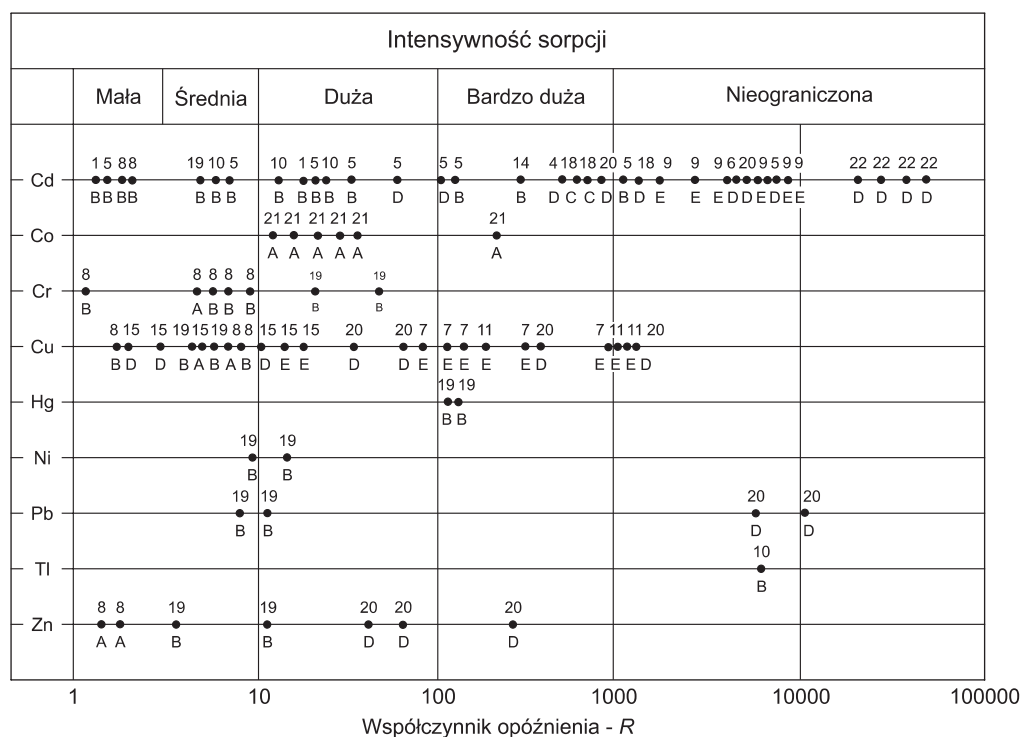
Pozyskanie parametrów sorpcji i wynikających stąd opóźnień migracji zanieczyszczeń najczęściej sprowadza się do określenia ich na podstawie literatury, badań w skali laboratoryjnej lub badań terenowych (ryc. 2.6). **Dane z literatury** są często jedynym źródłem oszacowania parametrów migracji w skali regionalnej, kiedy niezbędny jest wieloletni okres badań. **Badania terenowe** (polowe) oparte są na obserwacjach migracji substancji zanieczyszczających lub różnego rodzaju znaczników, a parametry określamy na drodze identyfikacji (zadanie odwrotne). **Badania laboratoryjne** prowadzone są przeważnie na niewielkich próbkach ośrodka hydrogeologicznego. Przenoszenie wyników badań ze skali laboratoryjnej na terenową jest z tego powodu trudne, chociaż nie tak trudne jak dla parametrów dyspersji (efekt skali badań). Badania laboratoryjne dzieli się zazwyczaj na dwa rodzaje:

– prowadzone w układzie otwartym, tzw. **metoda dynamiczna** (np. kolumny) z możliwością wymiany wody i substancji z otoczeniem,

T a b e l a 2.5

**Wzory empiryczne do wyznaczenia wartości K_{OC} ,
oszacowanej w zależności od S (udział molowy)**

Równanie	Źródło
$\log K_{oc} = 0,44 - 0,54 \log S$ $S [mg/dm^3]$, $R^2 = 0,94$	Karickhoff, Brown, Scott, 1979
$\log K_{oc} = 3,64 - 0,55 \log S$ $S [mg/dm^3]$	Kenaga, 1980
$\log K_{oc} = 4,273 - 0,686 \log S$ $S [mg/dm^3]$	J.C. Means i in., 1980
$\log K_{oc} = 3,95 - 0,62 \log S$ $S [mg/dm^3]$	J.J. Hassett i in., 1983
$\log K_{om} = 0,001 - 0,729 \log S$ $S [mg/dm^3]$, $R^2 = 0,996$	C.T. Chiou i in., 1983



Ryc. 2.7. Intensywność sorpcji wybranych metali ciężkich

A – 1, B – 2, C – 3, D – 4, E – 5 – numery oznaczają dane wg pozycji cytowanych w pracy S. Witczaka i A.F. Adamczyka (1994); A – gleby bielcowe, B – piaski, C – piaski gliniaste, D – pyły, gliny pylaste, gliny piaszczyste, E – iły oraz wydzielone minerały ilaste

– w reaktorze zamkniętym (*batch reactor*) jako tzw. **metoda statyczna**.

Dane literaturowe, które można pozyskać z publikacji źródłowych bądź przeglądowych, to przede wszystkim wartości stałych podziału i współczynnika opóźnienia (R) dla konkretnych sytuacji. Możliwość ich zastosowania wymaga oceny, na ile sytuacja, dla której określono parametry w literaturze, odpowiada obiektowi, do którego chcemy je zastosować. Dane takie mogą być użyteczne przy tworzeniu modelu conceptualnego rozwiązywanego zadania. Przykładowe dane tego typu zawarte są w tabelach 2.2, 2.3, 2.4 i 2.5 oraz na rycinach 1.20 i 2.7. Dla znacznej liczby pestycydów dane takie zawarte są w katalogu S. Witczaka i A.F. Adamczyka (1995). Więcej informacji dotyczących wartości parametrów sorpcyjnych skał można znaleźć w publicznej bazie danych Envirobrowser na stronie internetowej www.georef.com

Wśród danych literaturowych istnieją także wzory empiryczne wiążące szukane parametry sorpcji z innymi cechami łatwiejszymi do oznaczenia lub znalezienia (por. tab. 2.4 i 2.5). Do wzorów empirycznych trzeba podchodzić z podobną ostrożnością jak do innych danych literaturowych, sprawdzając, na ile odpowiadają one sytuacji, do której chcemy zastosować wzór.

Sposób prowadzenia badań laboratoryjnych w celu określenia parametrów sorpcji jest w literaturze rozbudowany. Jest to podstawowa metoda oceny parametrów sorpcji oraz wymiany jonowej. Na podstawie dokonanego przeglądu oraz opierając się na doświadczeniach własnych w poradniku podano zalecane metody badań:

- określanie składu kompleksu wymiennego (rozdz. 2.2.2.1);
- wyznaczanie pojemności wymiany kationowej (rozdz. 2.2.2.2).
- badanie parametrów sorpcji metodą statyczną (rozdz. 2.2.2.3);
- badanie parametrów sorpcji metodą dynamiczną (rozdz. 2.2.2.3).

2.2.2.1. Określanie składu kompleksu wymiennego

Ocena wymiany jonowej opiera się generalnie na oznaczeniu pojemności wymiany kationowej PWK (CEC) oraz składu kationów tworzących kompleks wymienny. Jako skład kompleksu jonowymiennego podaje się zawartość głównych kationów Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ . Oznaczenie wykonuje się przy $\text{pH} = 7,0$, używając do wyparcia kationów wymiennych 1 M roztworu octanu amonu. Wyparte jony oznacza się stosownymi metodami, a sumę kationów wymiennych przypisuje się pojemności jonowymiennnej. Przy pH kwaśnym o pojemności mogą jeszcze decydować jony wodorowe i glinowe. Obecnie jako standard przyjmuje się jednak dość powszechnie oznaczanie PWK przy $\text{pH} 7,0$ (N.H. Batjes, 1993; L.P. van Reeuwijk, 2002; R. Bednarek i in., 2004). W tym obszarze pH o PWK decydują praktycznie wymienione kationy zasadowe. Pośród kilku metod realizujących podobną procedurę wybrano metodę stosowaną przez IUNG w Puławach, opartą na pracy A. Ostrowskiej i in. (1991).

Kationy wymienne w glebach – wapń, magnez, potas i sód – są desorbowane z kompleksu sorpcyjnego gruntu za pomocą jonów amonowych NH_4^+ . Zawartość zasadowych kationów wymiennych jest podstawą do obliczania sumy kationów i ich udziału w kompleksie sorpcyjnym.

Zasada metody. Proces wymywania kationów Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ z kompleksu sorpcyjnego za pomocą jonu NH_4^+ przebiega stopniowo, przy ciągłym i jednoczesnym ich usuwaniu w wyniku wymywania gleby kolejnymi porcjami 1 M roztworu octanu amonowego. Eluat z przemywania gleby roztworem octanu amonowego zbiera się ilościowo, a następnie oznacza w nim zawartość poszczególnych kationów wymiennych.

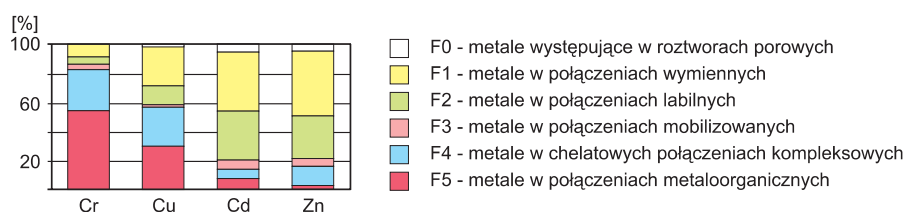
Postępowanie analityczne. Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować wyłącznie odczynniki cz.d.a. i wodę destylowaną, zwaną dalej wodą. Wyciągi glebowe przygotowuje się w następujący sposób:

- na wadze technicznej odważa się 2–10 g gleby powietrznie suchej, roztartej i przesianej przez sito o średnicy oczek 1 mm; wielkość odważki zależy od pojemności sorpcyjnej gleby, a zatem od jej zasobności w cząstki ilaste i substancje organiczne; jeżeli wyciąg sporządza się z gleb zasobnych w cząstki ilaste i substancje organiczne naważa się 2,0–2,5 g; z gleb średnio zasobnych – do 10 g, a dla gleb piaszczystych naważki zwiększa się nawet powyżej 10 g;
- glebę umieszcza się w zlewce o pojemności 100 cm³ i zalewa taką ilością 1 M roztworu CH₄COONH₄ o pH 7, aby pokrył glebę warstwą grubości około 1 cm;
- dokładnie miesza się zawartość zlewki bagietką i pozostawia na 24 godziny;
- następnego dnia zawartość zlewki dokładnie miesza się, po czym sączy przez twardy sączonek do suchych kolb miarowych o pojemności 100 cm³, przenosząc całą zawartość na lejek; do całkowitego przeniesienia gleby na sączonek używa się małych porcji 1 M roztworu CH₄COONH₄; przemywanie (wypieranie wymiennych kationów) kontynuuje się, dodając powoli kolejne porcje roztworu CH₄COONH₄ na lejek z glebą, wówczas gdy poprzednia ilość uległa odsączeniu;
- w momencie uzyskania około 90 cm³ eluatu (zebranego w kolbie miarowej o pojemności 100 cm³) sprawdza się, czy jony Ca²⁺ zostały wyparte z badanej próbki glebowej; wykonuje się to w następujący sposób:
 - pod lejek z glebą podstawia się szkiełko zegarkowe i zbiera na nim około 0,5 cm³ eluatu;
 - za pomocą kroplomierza dodaje się kilka kropel 1 N roztworu kwasu szczawiowego; brak reakcji z 1 N roztworem kwasu szczawiowego wskazuje, że z badanej próby glebowej zostały wyparte metaliczne kationy wymienne; przerywa się wówczas przemywanie gleby i zawartość w kolbach miarowych uzupełnia do objętości 100 cm³ 1 M roztworem octanu amonowego; wytrącanie się po dodaniu 1 N roztworu kwasu szczawiowego w postaci białego, krystalicznego osadu CaC₂O₄ świadczy o niezakończonym procesie wymywania kationów z gleby; w tym przypadku kontynuuje się przemywanie gleby 1 N roztworem CH₄COONH₄ aż do momentu negatywnego wyniku prób z 1 N roztworem kwasu szczawiowego, a przesącz zbiera się do zlewki podstawionej w miejsce kolby miarowej;
- po całkowitym wyparciu kationów wymiennych z badanej próby, do zebranego eluatu w zlewce przenosi się eluat z kolby miarowej uzyskany w poprzedniej fazie przemywania; połączone roztwory zagęszcza się w zlewce przez odparowanie na łaźni wodnej do takiej objętości, aby można było przenieść ilościowo roztwór do kolby miarowej o pojemności 100 cm³.

Przygotowany w ten sposób roztwór służy do oznaczania ilościowego poszczególnych metalicznych kationów wymiennych (Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺). Uzyskane eluaty powinny być klarowne i natychmiast analizowane; w przypadku konieczności ich przechowywania wskazane jest umieszczenie w lodówce lub chłodni (temp. 0–5°C), z równoczesnym zabezpieczeniem przez dodanie kilku kropel chloroformu w celu niedopuszczenia do rozwoju flory bakteryjnej.

Odczynniki:

- 1 M roztwór octanu amonu o pH 7. Odważyć na wadze technicznej 77,08 g octanu amonu (CH₄COONH₄), rozpuścić w wodzie w kolbie o pojemności 1000 cm³ i uzupełnić zawartość kolby do kreski. Otrzymany roztwór powinien mieć pH 7 (sprawdzić wartość za pomocą pehametru).



Ryc. 2.8. Siła wiązania jonów Cr, Cu, Cd, i Zn zasorbowanych przez torf szuwarowy (wg J. Kyzioł, 2002)

Do wartości pH 7 roztwór octanu amonu doprowadza się, dodając kroplami amoniak (jeżeli wykazuje odczyn kwaśny) lub kroplami kwas octowy (jeżeli wykazuje odczyn zasadowy).

- 1 N roztwór kwasu szczawiowego. Odważyć na wadze technicznej 63,04 g kwasu szczawiowego ($\text{COOH} \cdot \text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i rozpuścić w wodzie w kolbie o pojemności 1000 cm³, uzupełnić objętość do kreski.

Podobnej metodyki używa się do oznaczenia jonów wymiennych przy pierwszym stopniu selektywnej ekstrakcji chemicznej wykonywanej w naukach środowiskowych do określenia różnych form związania metali z fazą stałą. Najczęściej stosuje się tutaj metodę 6-stopniową opracowaną przez A. Tessiera (A. Tessier i in., 1980), a zmodyfikowaną przez M. Kerstnera i U. Forstera (1988). Metodę tę przytoczono za J. Kyzioł (2002) wraz z przykładowymi wynikami takiego oznaczenia (ryc. 2.8). Ekstrakcję sekwencyjną przeprowadza się według następującego schematu:

- stopień 0 – metale występujące w roztworze porowym F0 (PS) – medium użyte do ekstrakcji – woda destylowana o pH ok. 6;
- stopień 1 – metale występujące na pozycjach wymiennych F1 (EXC) – roztwór 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ o pH 7;
- stopień 2 – metale związane z węglanami F2 (CARB) – roztwór buforowy o stężeniu 1 M CH_3COONa + 1 M CH_3COOH i pH 5;
- stopień 3 – metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu – F3 (ERO) – mieszanina roztworów 0,1 M NH_2OHCl + 0,01 M HNO_3 o pH 2;
- stopień 4 – metale związane ze słabo krystalicznymi wodorotlenkami żelaza – F4 (MRO) – roztwór buforowy 0,1 M $(\text{COONH}_4)_2$ + 0,1 M $(\text{COOH})_2$ o pH 3;
- stopień 5 – metale silnie związane z substancją organiczną – F5 (OM) – roztwór 30% H_2O_2 zakwaszony do pH 2 roztworem 0,02 M HNO_3 , a następnie ekstrakcja roztworem 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ o pH 7;
- stopień 6 – metale związane z krzemianami i krystalicznymi tlenkami żelaza (reziduum) – F6 (R) – gorący HNO_3 (63%).

2.2.2.2. Wyznaczanie pojemności wymiany kationowej (PWK)

Pojemność wymiany kationowej oznacza się jako sumę stężeń jonów występujących w kompleksie sorpcyjnym. Zawartość poszczególnych kationów można wyznaczyć zgodnie z metodyką przedstawioną w rozdziale 2.2.2.1. Najczęściej wyznacza się stężenia głównych kationów Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , wyrażając ich zawartość w kompleksie wymiennym w centymolach równoważni-

T a b e l a 2.6

**Wartość pojemności wymiany kationowej dla skał i minerałów
przy pH = 7 [cmol₍₊₎/kg] (wg G. Matthessa, 1990)**

Skały i minerały	PWK	Źródło
Talk	0,2	D. Carroll, 1959
Bazalt	0,5–2,8	D. Carroll, 1959
Łyszczyki (miki)	do 5	G. Lagaly, R. Fahn, 1983
Kwarc	0,6–5,3	D. Carroll, 1959
Ortoklaz	1,0–2,0	D. Carroll, 1959
Kaolinit	3–15	R.E. Grim, 1968
Pyrofyllit	4,0	D. Carroll, 1959
Haloizyt 2H ₂ O	5–10	R.E. Grim, 1968
Illit	10–40	R.E. Grim, 1968
Chloryt	10–40	R.E. Grim, 1968
Allofan	10–50	F. Scheffer, P. Schachtschabel, 1982
Glaukonit	11–20	D. Carroll, 1959
Tuf	32–49	D. Carroll, 1959
Haloizyt 4H ₂ O	40–50	R.E. Grim, 1968
Montmorylonit	60–120	G. Lagaly, R. Fahn, 1983
Nontronit	80–90	G. Lagaly, R. Fahn, 1983
Krzemionka	80	D. Carroll, 1959
Wermikulit	100–170	G. Lagaly, R. Fahn, 1983
Zeolit	100–300	R.E. Grim, 1968
	230–620	D. Carroll, 1959

kowych przypadających na kilogram suchej próbki osadu. Alternatywą dla przedstawionego sposobu oznaczeń jest metoda Mehlicha z modyfikacjami W.Z. Kociałkowskiego i innych (1984), zgodna z PN-ISO 13 536. W metodzie tej stosuje się dwie ścieżki postępowania, prowadzące do uzyskania dwóch roztworów, które następnie są poddawane dalszym oznaczeniom. W pierwszym etapie próbki wysycane są roztworem chlorku baru o pH 8,1, przygotowanym na bazie trietanolaminy (TEA). Prowadzi to do wyparcia jonów zaadsorbowanych na powierzchni fazy stałej przez podstawienie jonami Ba²⁺. Następnie próbki są odsączone, a w uzyskanym roztworze oznacza się stężenia jonów wapniowego (Ca-ex), magnezowego (Mg-ex), sodowego (Na-ex) i potasowego (K-ex) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej oraz kwasowość wymienną (Hw), stosując metodę miareczkowania wstecznego. W kolejnym etapie te same próbki skał przemycia się roztworem chlorku magnezu, wypierając wcześniej zaadsorbowane jony Ba²⁺. W uzyskanym przesączu oznacza się stężenia jonów Ba²⁺, które w przeliczeniu na jednostkę masy fazy stałej odpowiadają pojemności wymiennej całkowitej (M. Kadzikiewicz-Schoeneich, 2002).

Przyjęty schemat postępowania umożliwia weryfikację poprawności wykonanych oznaczeń poprzez porównanie wartości PWK uzyskanej ze stężenia jonów Ba²⁺ oraz obliczonej jako

T a b e l a 2.7

**Pojemność sorpcyjna wybranych substancji
(wg C.A.J. Appelo i D. Postma, 1999)**

Substancja	Pojemność sorpcyjna [cmol ₊ /kg]
Kaolinit	3–15
Haloizyt	5–10
Montmorylonit	80–120
Wermikulit	100–200
Glaukonit	5–40
Illit	20–50
Chloryty	10–40
Allofan	>100
Goethyt i hematyt	>100
Substancja organiczna	150–400 (przy pH = 8)

suma kationów wymiennych o charakterze zasadowym (s.z.) i kwasowości wymiennej (hydroli-
tycznej).

W przybliżeniu można także pojemność jonowymienną ocenić wg podanego już w rozdziale
1.6.3 wzoru Breeuwsma:

$$PWK = 0,7f_i + 3,5C_{org}$$

gdzie:

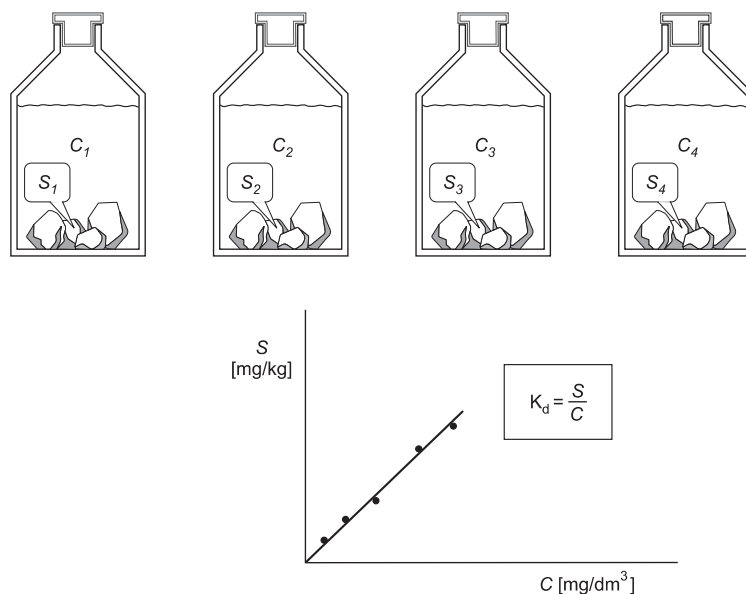
f_i – procentowa zawartość cząstek o wymiarach poniżej 2 μm ,
 C_{org} – procentowa zawartość węgla organicznego.

Wzór ten jest wzorem empirycznym, a wartość PWK uzyskaną na jego podstawie wyraża się
w cmol₊/kg (C.A.J. Appelo, D. Postma, 1999).

Empiryczne dane odnoszące się do konkretnych sytuacji można znaleźć również w literaturze.
W poradniku przytoczono dane zebrane przez G. Mathessa (1990) – tabela 2.6 oraz C.A.J. Appelo
i D. Postmę (1999) – tabela 2.7.

2.2.2.3. Identyfikacja parametrów izoterm, stałej podziału i współczynnika opóźnienia

Identyfikacja parametrów związanych z oceną opóźnienia migracji niezależnej indywidual-
nych zanieczyszczeń sprowadza się do oceny stałych podziału na podstawie opracowania izoterm
sorpcji oraz oceny współczynnika opóźnienia R . Jak podano w rozdziale 2.2.2, oznaczenia tego
typu można realizować w czasie badań laboratoryjnych lub terenowych. Najczęściej wykonuje się
badania laboratoryjne. Badania terenowe wymagają zazwyczaj długiego czasu trwania ekspery-
mentu i są wykonywane przeważnie po fakcie, kiedy migracja zanieczyszczeń wokół ogniska za-



Ryc. 2.9. Zasada eksperymentu służącego do wyznaczenia izotermy sorpcji metodą statyczną

nieczyszczeń już trwa. Badania takie mają na celu ocenę procesu remediacji środowiska. W poradniku przedstawiono ocenę parametrów sorpcji metodami laboratoryjnymi: statyczną i dynamiczną.

Metoda statyczna polega na wytrząsaniu roztworu zawierającego badany składnik z fazą stałą, którą stanowi próbka badanej skały (ryc. 2.9).

Wagę próbki oraz stężenia roztworu dobiera się zależnie od przewidywanych zdolności sorpcyjnych. Dla utworów piaszczystych jest to zazwyczaj waga około 15 g. Próbkę zalewa się określoną objętością roztworu o znanym stężeniu początkowym (C_0) i wytrząsa aż do ustalenia stanu równowagi między roztworem wodnym a fazą stałą. Wytrząsanie prowadzi się zazwyczaj przez około 6 godzin. Próbkę odwirowuje się i klarowny roztwór pobiera się do analizy. Dla uzyskanego stanu równowagi w każdej próbce roztworu określa się stężenie badanego składnika (C_1 do C_4 na ryc. 2.9) oraz odpowiadające mu stężenie składnika w kompleksie sorpcyjnym (S_1 do S_4). Następnie poszukuje się parametrów równania opisującego zależność S od C w stałej temperaturze. Tego typu funkcja jest określana mianem izotermy sorpcji (patrz rozdz. 1.6.4). Przy niskich zakresach stężeń adsorbentu, do opisu zależności $S(C)$ najczęściej wykorzystuje się izotermę liniową (Henry'ego). Wówczas interpretacja wyników doświadczenia statycznego sprowadza się do wyznaczenia wartości stałej podziału K_d (współczynnika kierunkowego prostej $S(C)$). Wielkość tę określa się na podstawie zbioru danych empirycznych (S i C), stosując analizę regresji liniowej.

Przy wyższych zakresach stężeń adsorbentu użytego do doświadczeń zależność $S(C)$ ma najczęściej charakter nieliniowy. W takim przypadku do interpretacji wyników doświadczenia należy zastosować jedną z izoterm nieliniowych. O wyborze konkretnej izotermy decyduje dopasowanie krzywej teoretycznej do danych empirycznych. Miarą tego dopasowania jest współczynnik determinacji R^2 . Metodyka wyznaczania stałych izotermy nieliniowej zostanie omówiona na przykładzie równania Langmuira (patrz rozdz. 1.6.4). Zadanie polega na wyznaczeniu wartości

współczynników $a_{\max}$ i b na podstawie danych empirycznych uzyskanych w doświadczeniu statycznym. W tym celu najczęściej wykorzystuje się liniową postać równania Langmuira (N.J. Barrow, 1978):

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{a_{\max}} C + \frac{1}{a_{\max} b} \quad [2.45]$$

Na podstawie parametrów prostej $C/S(C)$ uzyskanych z analizy regresji liniowej wartości współczynników $a_{\max}$ i b wyznacza się z zależności:

$$a_{\max} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} \quad b = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{d} \quad [2.46]$$

gdzie:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{a_{\max}}, \quad d = \frac{1}{a_{\max} b} - \text{współczynniki prostej } C/S(C).$$

Przy stosowaniu powyższej metody należy zwrócić uwagę na jednostki. Jeżeli zmienna C jest wyrażona w mmol/dm^3 , a zmienna S w mmol/kg , wówczas stałe $a_{\max}$ i b otrzymają odpowiednio miana mmol/kg i dm^3/mmol .

Procedura interpretacji wyników doświadczenia statycznego zostanie szczegółowo omówiona na przykładzie oznaczeń wykonanych w próbce piasków średnioziarnistych. Badanie przeprowadzono z wykorzystaniem 10 roztworów wodnych chlorku magnezu o różnych stężeniach początkowych. Danymi wejściowymi do obliczeń są: stężenia początkowe C_0 jonów Mg^{2+} w roztworze, stężenia C jonów Mg^{2+} w roztworze po ustaleniu stanu równowagi, masa suchej próbki skały m_s oraz objętość roztworów użytych do oznaczeń V (tab. 2.8). Wartością poszukiwaną jest równowagowe stężenie S jonów Mg^{2+} w kompleksie sorpcyjnym, wyrażone w milimolach na kilogram suchej masy badanej skały. Wielkość S jest wyznaczana na podstawie równania opartego na bilansie masy:

T a b e l a 2.8

Schemat obliczeń wartości S na podstawie bilansu masy jonów Mg^{2+} w roztworze ($V = 100 \text{ cm}^3$) na przykładzie próbki piasków średnioziarnistych

C [mmol/dm ³]	C_0 [mmol/dm ³]	m_s [g]	S_0 [mmol/kg]	S [mmol/kg]
4,90	5,01	10,001	0,505	1,61
5,87	6,01	9,997	0,505	1,88
6,86	7,01	10,003	0,505	1,97
8,83	9,01	10,002	0,505	2,31
9,83	10,02	9,999	0,505	2,37
19,79	20,05	10,000	0,505	3,13
39,87	40,18	9,997	0,505	3,56
60,03	60,38	10,005	0,505	3,95
80,32	80,66	10,003	0,505	3,88
90,47	90,83	9,998	0,505	4,08

$$S = (C_0 - C) \cdot \frac{V}{m_s} \quad [2.47]$$

W równaniu tym stężenia C i C_0 są wyrażone w milimolach na decymetr sześcienny, m_s w gramach, a V w centymetrach sześciennych. Przy szacowaniu wartości S należy także uwzględnić potencjalną początkową zawartość analizowanego jonu S_0 w kompleksie sorpcyjnym badanej skały:

$$S = (C_0 - C) \cdot \frac{V}{m_s} + S_0 \quad [2.48]$$

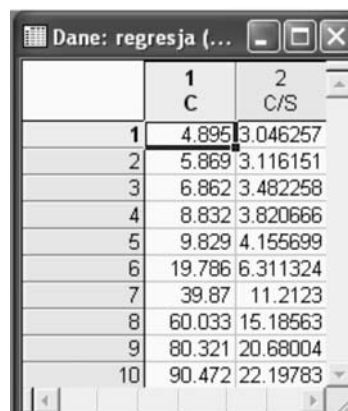
Stężenie początkowe S_0 w kompleksie sorpcyjnym zostało określone na podstawie oznaczeń wykonanych metodą Mehlicha (patrz rozdz. 2.2.2.2). Obliczone dla jonu Mg^{2+} wartości S oraz odpowiadające im równowagowe stężenia w roztworze wodnym C są materiałem wyjściowym do wyznaczenia stałych $a_{\max}$ i b równania Langmuira.

Pierwszym krokiem przy estymacji stałych jest obliczenie wartości stosunku odpowiednich C do S . Następnie, traktując C jako zmienną objaśniającą, a C/S jako zmienną objaśnianą, należy przeprowadzić analizę regresji liniowej z zastosowaniem pojedynczej metody najmniejszych kwadratów. Procedura ta włączona jest do większości arkuszy kalkulacyjnych (np. MS EXCEL) i pakietów statystycznych. W poradniku zostanie zaprezentowany schemat wykonania obliczeń w powszechnie stosowanym pakiecie STATISTICA PL. Procedura postępowania wymaga na wstępie przygotowania pliku danych wejściowych (ryc. 2.10). Następnie z modułu *Statystyka* należy wybrać procedurę *Zaawansowane modele liniowe i nieliniowe* i opcje *Ogólne modele liniowe, Regresja prosta*. Po zdefiniowaniu listy zmiennych zależnych i niezależnych w pliku wejściowym program sporządza wykres rozrzutu (ryc. 2.11) oraz dokonuje oszacowania stałych równania [2.45]. W analizowanym przypadku $t g \alpha$ i d przyjmują wartości 0,2279 kg/mmol i 1,874 kg/dm³, co po podstawieniu do wzorów [2.46] pozwoliło na wyznaczenie stałych $a_{\max}$ (4,39 mmol/kg) i b (0,12 dm³/mmol) izotermy Langmuira.

Przedstawiona procedura interpretacji wyników doświadczenia statycznego jest powszechnie wykorzystywana do wyznaczania parametrów równania Langmuira. Należy jednak podkreślić, że wyznaczona w ten sposób linia minimalizuje sumę $\sum_i \left[S_i - \frac{1}{a_{\max}} C_i + \frac{1}{a_{\max} b} \right]^2$, natomiast nie

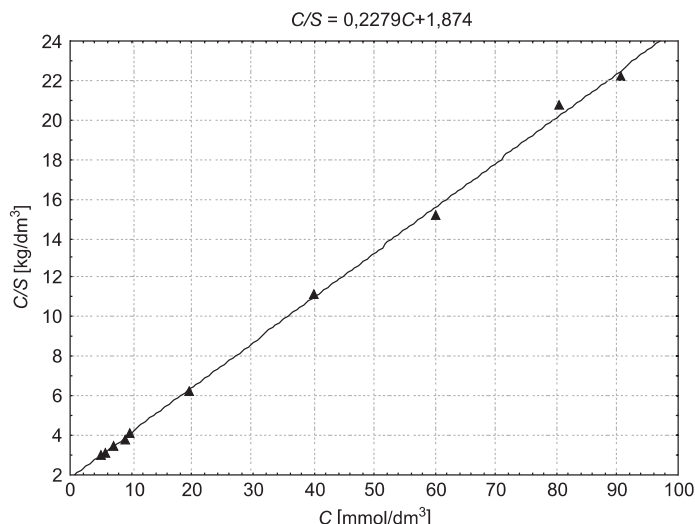
minimalizuje sumy $\sum_i \left[S_i - \frac{a_{\max} b C_i}{1 + b C_i} \right]^2$. Formalnie nie jest

to więc poszukiwana linia regresji. Powszechność stosowania tej metody wynika ze znacznego uproszczenia obliczeń. Jednocześnie odchylenia od właściwego rozwiązania bywają często nieznaczne (W. Kryszicki i in., 2002). Niemniej wyniki uzyskane tą metodą powinny być traktowane z dużą ostrożnością, zwłaszcza w przypadku ekstrapolacji wyników poza zakres stężeń adsorbentu wykorzystany w trakcie



	1 C	2 C/S
1	4.895	3.046257
2	5.869	3.116151
3	6.862	3.482258
4	8.832	3.820666
5	9.829	4.155699
6	19.786	6.311324
7	39.87	11.2123
8	60.033	15.18563
9	80.321	20.68004
10	90.472	22.19783

Ryc. 2.10. Dane wejściowe do modelu regresji. Moduł: Dane. Procedura: Specyfikacja zmiennej

Ryc. 2.11. Wykres rozrzutu C/S względem C

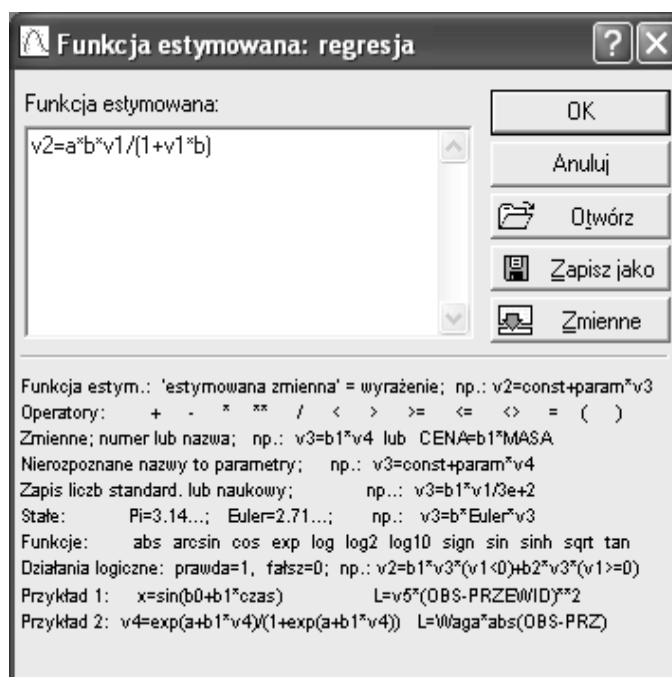
doświadczenia. Alternatywą dla powyższej metody jest ocena parametrów funkcji $S(C)$ na podstawie analizy regresji nieliniowej opartej na klasycznej metodzie najmniejszych kwadratów. Procedura ta również włączona jest do pakietu STATISTICA PL w wersji 6.0. Przeprowadzenie obliczeń wymaga przygotowania pliku danych wejściowych (ryc. 2.12) zawierającego równowagowe stężenia jonów Mg^{2+} w roztworze (zmienna objaśniająca) i odpowiadające im stężenia Mg^{2+} w kompleksie sorpcyjnym (zmienna objaśniana).

Następnie z modułu *Statystyka* należy wybrać procedurę *Zaawansowane modele liniowe i nieliniowe* i opcje *Estymacja nieliniowa*, *Regresja użytk.*, *najmn. kwadratów*. W kolejnym kroku należy wprowadzić formułę funkcji estymowanej (ryc. 2.13). W formule tej zmienne mogą być opisane zgodnie z nazwą użytą w pliku danych wejściowych lub numerem kolumny, w której zostały zapisane. W podanym przykładzie skorzystano z drugiej możliwości, oznaczając S jako v2, a C jako v1. Stałe a_{max} i b zostały zapisane w formule funkcji odpowiednio jako a i b. W kolejnym

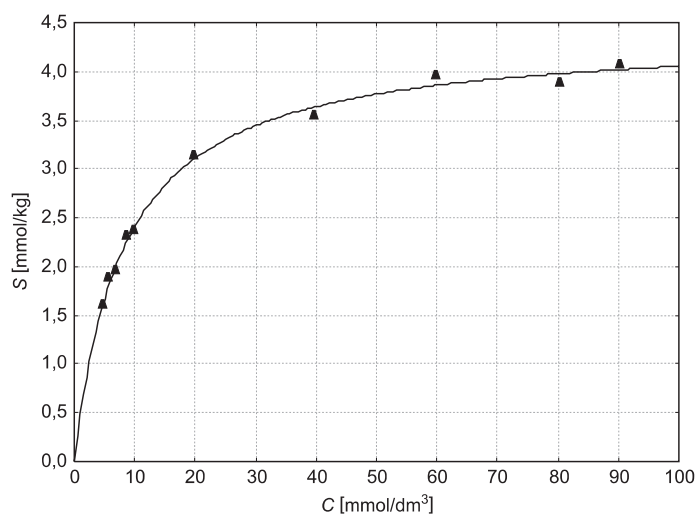
kroku program przeprowadza obliczenia metodą najmniejszych kwadratów. Wynikiem obliczeń są między innymi oszacowania stałych równania Langmuira, które w tym przypadku przyjmują wartości 4,384 mmol/kg dla a_{max} i 0,122 dm³/mmol dla współczynnika b. Są to wartości zbliżone do tych uzyskanych na podstawie analizy regresji liniowej, przy czym nie są one obarczone błędem formalnym związanym z minimalizacją kwadratów składnika resztowego. Program STATISTICA tworzy także wykres dopasowania estymowanej funkcji do danych em-

Dane: regresja (...)		
	1 C	2 S
1	4.895	1.60689
2	5.869	1.883414
3	6.862	1.97056
4	8.832	2.311639
5	9.829	2.365186
6	19.786	3.135
7	39.87	3.555915
8	60.033	3.953276
9	80.321	3.883986
10	90.472	4.075714

Ryc. 2.12. Dane wejściowe do modelu regresji.
Moduł: Dane. Procedura: Specyfikacja zmiennej



Ryc. 2.13. Formuła funkcji estymowanej (okno programu STATISTICA v.6.0)



Ryc. 2.14. Dopasowanie funkcji Langmuira do wartości obserwowanych

pirycznych. W rozpatrywanym przypadku obserwowane dopasowanie funkcji regresji jest bardzo dobre (ryc. 2.14), co znajduje potwierdzenie w wysokiej wartości współczynnika determinacji (0,998).

Metoda statyczna może być stosowana z dobrym skutkiem dla roztworu jednoskładnikowego (jeden kation) i/lub dla składnika występującego w niewielkim stężeniu w roztworze wieloskładnikowym (D. Schweich, M. Sardin, 1981).

Metoda dynamiczna. Doświadczenie dynamiczne polega na umieszczeniu próbki osadu w specjalnym cylindrze i przeprowadzeniu przez nią roztworu adsorbentu w warunkach pełnego nasycenia przestrzeni porowej próbki. Podstawą interpretacji wyników doświadczenia są tzw. krzywe przejścia, czyli zmiany stężeń analizowanego składnika w roztworze wyjściowym w funkcji czasu. Przebieg krzywej przejścia adsorbentu w warunkach doświadczenia kolumnowego można opisać za pomocą jednowymiarowego równania adwekcji dyspersji:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D_L^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad [2.49]$$

gdzie:

- C – stężenie adsorbentu w roztworze [mg/dm^3],
- t – czas [d],
- v – prędkość przepływu [m/d],
- D_L^* – współczynnik dyspersji podłużnej [m^2/d],
- S – stężenie adsorbentu w kompleksie sorpcyjnym [mg/kg],
- x – współrzędna przestrzenna.

Pierwszy człon równania opisuje przenoszenie adwekcyjne, drugi – strumień dyspersyjny, a trzeci – zmiany stężeń adsorbentu w kompleksie sorpcyjnym. Przenoszenie adwekcyjno-dyspersyjne w badaniach kolumnowych jest kontrolowane dzięki zastosowaniu wskaźnika idealnego (składnika niepodlegającego sorpcji w warunkach doświadczenia). Analiza krzywych przejścia wskaźnika idealnego i adsorbentu umożliwia wyznaczenie wartości stałej podziału, przy założeniu stosowalności liniowej izotermy sorpcji (T. Gruszczyński, 2003; S.R. Buss i in., 2004). Założenie to jest prawidłowe wyłącznie dla niskich stężeń adsorbentu w roztworze. Przy wyższych stężeniach zawartość adsorbentu w kompleksie sorpcyjnym jest ograniczona pojemnością kompleksu sorpcyjnego, a zależność $S(C)$ ma charakter nieliniowy. W doświadczeniach kolumnowych najczęściej stosowane są sztucznie przygotowane roztwory adsorbentu, przez co wpływ składu chemicznego roztworu na przebieg procesu nie jest w pełni uwzględniony, a stosowane modele nie uwzględniają przebiegu sorpcji wieloskładnikowej. W efekcie wartości stałej podziału uzyskane w warunkach laboratoryjnych zwykle różnią się od tych określonych w terenie. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie modeli transportu reakcyjnego do interpretacji krzywych przejścia (C.A.J. Appelo, 1994, 1996; T. Gruszczyński, J.J. Małecki, 2002; S.R. Buss i in., 2004). Tego typu modele wykonywane są za pomocą ogólnie dostępnego oprogramowania (np. program Phreeqc – D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, 1999). Pozwalają one na uwzględnienie w obliczeniach wieloskładnikowej wymiany jonowej, a także umożliwiają wyznaczenie stałej podziału dla nieliniowej izotermy sorpcji.

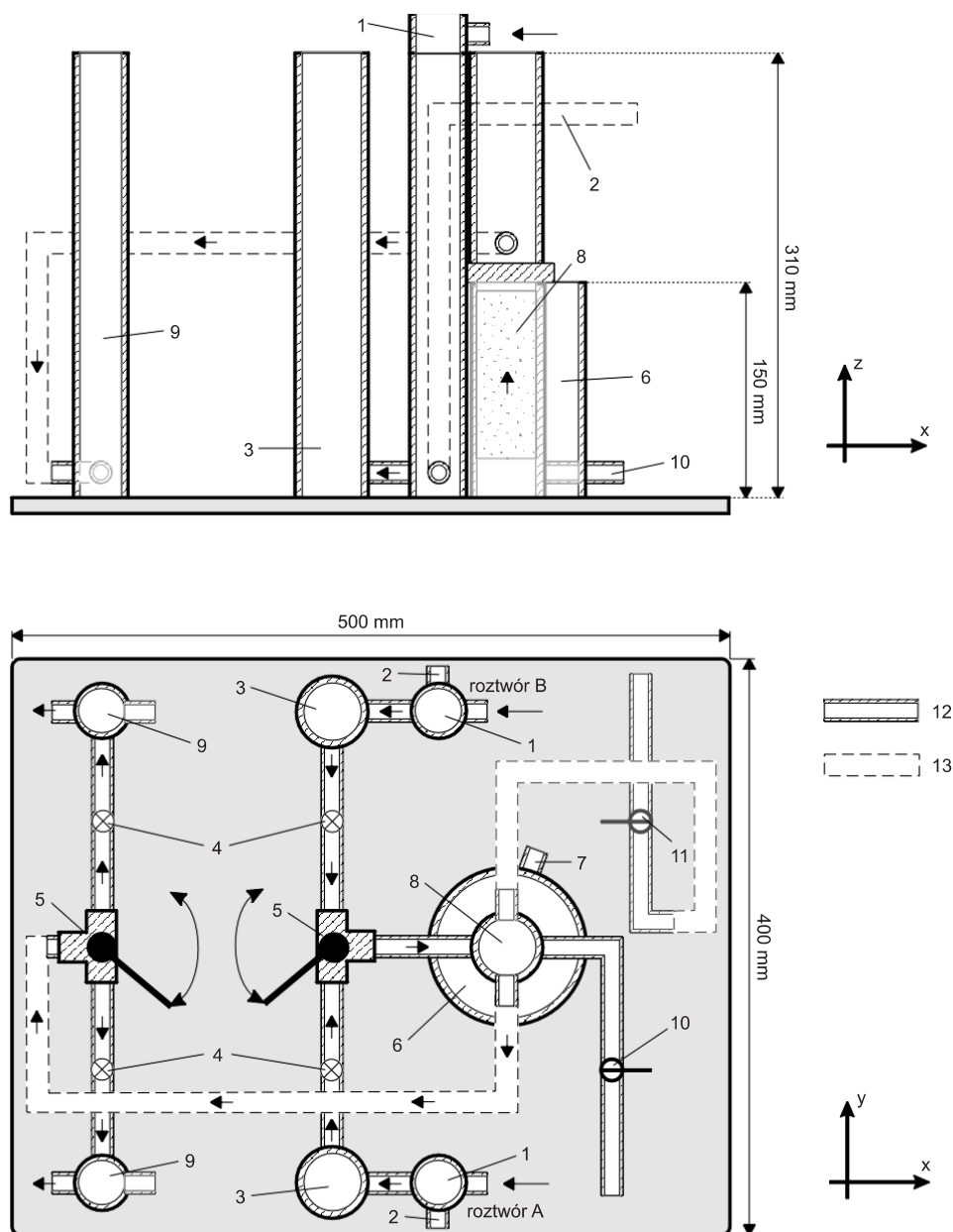
Przykład doświadczenia dynamicznego

Schemat ideowy doświadczenia. Prezentowany w poradniku wariant doświadczenia dynamicznego zakłada wykorzystanie dwóch roztworów o znanych parametrach fizykochemicznych. Do realizacji doświadczenia zostaną wykorzystane roztwory prostych soli. Pierwszy z roztworów (A) ma spełniać podwójną rolę. Po pierwsze, ma posłużyć do wstępnej saturacji próbki skalnej i ustalenia warunków filtracji przez próbkę. Po drugie, długotrwały kontakt ze skałą powinien doprowadzić do osiągnięcia stanu równowagi między roztworem a kompleksem sorpcyjnym. Ustalenie w warunkach laboratoryjnych stanu bliskiego pełnej równowadze chemicznej (quasi-równowagi) pozwala na przyjęcie założenia o monokationowym pokryciu warstwy dyfuzyjnej kompleksu sorpcyjnego, a przez to upraszcza procedurę interpretacji wyników. Po ustaleniu quasi-równowagi do próbki wprowadzany jest drugi roztwór (B). Jego filtracja przez próbkę prowadzi do przekształcenia składu kompleksu wymiennego osiągniętego wobec roztworu A, co znajduje swoje odzwierciedlenie w odmiennym przebiegu krzywych przejścia wskaźnika konserwatywnego i adsorbatu.

Aparatura. Do przeprowadzenia doświadczenia dynamicznego można zastosować sorpcjometr kolumnowy SK-2000 (ryc. 2.15). Aparat ten jest rozbudowaną wersją uniwersalnego permeametry kolumnowego UPK 99 (M. Marciniak i in., 1999). W stosunku do UPK 99 w sorpcjometrze wprowadzono usprawnienia polegające na zastosowaniu dodatkowego zespołu kolumn zasilających oraz zestawu zaworów sterujących przepływem. Dzięki takiemu rozwiązaniu możliwa jest analiza interakcji z próbką skalną dwóch roztworów różniących się parametrami fizykochemicznymi. Dodatkowo możliwe jest dokonanie skokowej zmiany parametrów filtrującego roztworu. Warunki przepływu roztworu przez próbkę skalną ustala się poprzez zadanie spadku hydraulicznego w zakresie 0,01–1,00. Urządzenie zbudowane jest z materiałów zapewniających neutralność chemiczną aparatu w stosunku do cieczy biorących udział w filtracji. Kolumny wykonano ze szkła organicznego (pleksi), a przewody zasilające z polietylenu wysokiej gęstości (HDP – *high density polyethylene*) (M. Marciniak i in., 2001).



Ryc. 2.15. Sorpcjometr kolumnowy przygotowany do oznaczeń



Ryc. 2.16. Schemat sorpcjometru kolumnowego SK-2000

1 – kolumna zasilająca, 2 – przelew, 3 – kolumna wyrównawcza przednia, 4 – zawór odpowietrzający, 5 – zawór zwrotny, 6 – zewnętrzna komora przelewowa wykorzystywana podczas saturacji próbki, 7 – odpływ z komory przelewowej, 8 – kolumna robocza z próbką, 9 – kolumna wyrównawcza tylna, 10 – zestaw do szybkiej wymiany roztworu w komorze poniżej próbki, 11 – zestaw do wymiany roztworu w przestrzeni kolumny powyżej próbki (wariant przepływu z góry na dół), 12 – sztywne przewody ze szkła organicznego (pleksi), 13 – giętkie przewody wykonane z polietylenu wysokiej gęstości (HDPA)

Główny element konstrukcyjny SK-2000 stanowi siedem pionowych kolumn przytwierdzonych do podstawy i odpowiednio ze sobą połączonych (ryc. 2.16). Podstawową funkcję pełni tu kolumna robocza (8), w skład której wchodzi próbnik wypełniany badaną skałą. Kolumna robocza zasilana jest alternatywnie z jednego z dwóch zespołów kolumn zasilających, na które składają się zasadnicza kolumna zasilająca (1) z ruchomym przelewem (2) oraz kolumna wyrównawcza przednia (3). Wyboru zestawu zasilającego dokonuje się za pomocą zaworu zwrotnego (5). Przewody przed zaworem zwrotnym wyposażono dodatkowo w zawory odpowietrzające (4), zabezpieczające próbkę przed niezamierzoną desaturacją. Za kolumną roboczą znajduje się przewód z zaworem (10), za pomocą którego możliwe jest dokonanie szybkiej wymiany roztworu w przestrzeni kolumny roboczej poniżej próbnika. Po przejściu przez próbkę roztwór kierowany jest do górnej części kolumny roboczej, skąd pobierane są próbki roztworu wyjściowego do analiz laboratoryjnych. Pobór próbki jest możliwy dzięki specjalnej perforacji wykonanej w ciężarku wykorzystywanym do obciążenia próbki. Z kolumny roboczej roztwór trafia przez drugi z zaworów zwrotnych do kolumny wyrównawczej tylnej (9), gdzie wprowadzono możliwość regulacji wysokości słupa cieczy.

W przedstawionej na rycinie 2.16 wersji SK-2000 zainstalowano dwie kolumny wyrównawcze tylne, dzięki czemu możliwe jest odwrócenie kierunku przepływu roztworu przez próbkę (wariant przepływu z góry na dół). W tym wariantcie obie kolumny zostały wyposażone w przelewy i pełnią rolę kolumn zasilających, wybieranych za pomocą drugiego zaworu zwrotnego (5). Aparat uzupełniono także o dodatkowy zestaw przewodów z zaworem, umożliwiający szybką wymianę roztworu w przestrzeni kolumny roboczej powyżej próbki. Poboru próbek roztworu wyjściowego do oznaczeń laboratoryjnych przy wariantcie przepływu z góry na dół dokonuje się z przestrzeni kolumny roboczej poniżej próbki za pomocą zestawu zaworów (10).

Przygotowanie roztworów. Głównym celem oznaczeń wykonywanych na sorpcjometrze kolumnowym jest możliwie najpełniejsze odwzorowanie naturalnych parametrów warstwy wodonośnej w warunkach laboratoryjnych. Dlatego przy sporządzaniu roztworów do potrzeb doświadczenia należy uwzględnić parametry fizykochemiczne wód uzyskane w warunkach terenowych. Poniżej przedstawiono sposób przygotowania roztworów dla warunków, w których kationem dominującym zarówno w wodzie podziemnej, jak i w kompleksie wymiennym jest jon wapniowy. Iniekcja zanieczyszczeń z dominującym jonem magnezowym prowadzi do przekształcenia składu chemicznego wód podziemnych, a jon Ca^{2+} podstawiany jest w kompleksie sorpcyjnym głównie jonem Mg^{2+} . Skład wód niezanieczyszczonych można symulować stosując roztwór siarczanu wapnia (0,5-hydrat – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (roztwór A). Skład wód zanieczyszczonych może być przybliżony w warunkach laboratoryjnych za pomocą roztworu prostej soli magnezu (roztwór B). Ponieważ roztwór ten powinien zawierać także wskaźnik idealny, należy przygotować go na bazie sześciowodnego chlorku magnezu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Wszystkie roztwory wykorzystane do doświadczeń powinny być przygotowane na bazie wody redestylowanej oraz odczynników cz.d.a. Stężenia roztworów powinny zostać dobrane indywidualnie dla każdej z badanych próbek skalnych na podstawie wyników oznaczeń pojemności wymiany kationów PWK. Zadane stężenia nie mogą przyjmować zbyt niskich wartości, gdyż wpływałoby to niekorzystnie na precyzję wykonywanych oznaczeń analitycznych. Przy doborze stężeń równie istotna jest analiza roztworów pod kątem ich nasycenia względem faz mineralnych. Przesycenie roztworu prowadziłoby do wytrącania faz mineralnych, co w efekcie powodowałoby zmianę parametrów filtracyjnych próbek. Dlatego też przy doborze stężeń należy kontrolować wartości wskaźników nasycenia na podstawie numerycznych modeli równowag hydrochemicznych dla każdego z przygotowanych roztworów.

Przygotowanie aparatu do oznaczeń. Dzień przed wykonaniem zasadniczych oznaczeń wszystkie elementy aparatu należy przemyć dokładnie wodą redestylowaną. Przed przystąpieniem do oznaczeń sorpcjometr musi być całkowicie suchy, dlatego też podczas suszenia istotne jest pełne otwarcie wszystkich zaworów, w tym odpowietrzających.

Przygotowanie i zagęszczenie próbki skały. Próbki skalne należy wysuszyć i uśrednić metodą stożka (A. Ostrowska i in., 1991), a następnie umieścić w próbniku. Napełnianie próbника należy prowadzić etapami. Naważki uśrednionej próbki wsypuje się warstwami, po czym każdą warstwę ubija się do takiej objętości, aby jej gęstość odpowiadała naturalnej gęstości objętościowej szkieletu skalnego, określonej dla próbek o nienaruszonej strukturze. Po napełnieniu próbника według powyższej procedury próbkę ponownie waży się, a następnie umieszcza w podstawie kolumny roboczej sorpcjometru.

Saturacja próbki. Saturacji próbki skalnej roztworem A dokonuje się wykorzystując zjawisko wzniosu kapilarnego. Próbnik umieszcza się w podstawie kolumny roboczej w taki sposób, aby możliwy był swobodny przepływ cieczy między przestrzenią kolumny poniżej próbki a zewnętrzną komorą przelewową oznaczoną numerem 6 na rycinie 2.16. Następnie poprzez odpowiednie ustawienie poziomu przelewów kolumny zasilającej (1) i zewnętrznej komory przelewowej doprowadza się do wypełnienia cieczą i całkowitego wyparcia powietrza z przestrzeni kolumny roboczej poniżej próbki. Kolejnym etapem jest właściwa procedura nasycania próbki. Za pomocą przelewów (2) należy doprowadzić do stopniowego podnoszenia poziomu cieczy w zewnętrznej komorze przelewowej i kolumnie roboczej, inicjując zjawisko wzniosu kapilarnego. Proces podnoszenia poziomu przelewów musi być bardzo powolny, aby zawodnienie próbki następowało wyłącznie siłami wzniosu kapilarnego. Przedstawiona procedura nasycania próbki prowadzi do wypychania ku górze pęcherzyków powietrza z przestrzeni porowej próbki i umożliwia jej pełne nasycenie. Po zakończeniu procesu saturacji próbnik wprowadzany jest głębiej w podstawę kolumny roboczej, przez co następuje jej uszczelnienie i odcięcie od zewnętrznej komory przelewowej (6). Aby zapobiec wymywaniu próbki podczas filtracji, obciąża się ją od góry za pomocą specjalnych obciążników.

Ustalanie warunków przepływu i quasi-równowagi z kompleksem sorpcyjnym. Po nasyceniu próbki w kolumnie roboczej inicjowany jest proces filtracji roztworu A poprzez zadanie spadku hydraulicznego. Wielkość gradientu hydraulicznego ustalana jest poprzez ustawienie różnicy wysokości słupa cieczy ΔH w kolumnie zasilającej (nr 1 na ryc. 2.16) oraz kolumnie wyrównawczej tylnej (9). Przy zachowaniu stałej w czasie wartości ΔH proces filtracji w próbce zmierza do stanu ustalonego. Filtrację można uznać za ustaloną, jeżeli wyniki pięciu kolejnych pomiarów objętości przepływu będą się różnić o mniej niż 0,5%.

Proces ustalania równowagi między roztworem A a kompleksem sorpcyjnym jest inicjowany już na etapie saturacji próbki i kontynuowany w trakcie ustalania warunków przepływu. Roztwór z dominującym jodem wapniowym prowadzi do ustalenia nowej równowagi hydrochemicznej między roztworem a powierzchnią sorpcyjną próbki. Jony Ca^{2+} stopniowo podstawiane są w miejsce pozostałych kationów obecnych w kompleksie wymiennym. Uwolnione jony przechodzą do roztworu i są wyprowadzane strumieniem cieczy poza układ. W konsekwencji, ponieważ czysty roztwór siarczanu wapnia jest stale doprowadzany do próbki, układ zmierza do stanu, w którym w warstwie dyfuzyjnej kompleksu sorpcyjnego dominują jony Ca^{2+} . Czas niezbędny do osiągnięcia takiego stanu zależy od parametrów sorpcyjnych poszczególnych próbek, a także od parametrów fizykochemicznych roztworów użytych do doświadczeń.

Zmiana parametrów fizykochemicznych filtrującej cieczy. Po ustaleniu quasi-równowagi kompleksu sorpcyjnego z roztworem A do próbki wprowadzany jest adsorbat oraz wskaźnik konserwatywny. Wymaga to napełnienia drugiego zestawu kolumn zasilających (nr 1 i 3 na ryc. 2.16)

roztworem B, przy czym przelew musi być ustawiony w identycznej pozycji jak w kolumnach zasilających z roztworem A. Następnie z przewodów usuwane są pozostałe pęcherzyki powietrza za pomocą zaworu odpowietrzającego (4). W kolejnym kroku zmieniana jest pozycja zaworu zwrotnego (5), po czym dokonywana jest wymiana roztworu w przestrzeni kolumny roboczej poniżej próbki. Przy otwieraniu zaworu (10) należy regulować natężenie dopływu do kolumny zasilającej B w celu utrzymania stałej wartości spadku hydraulicznego. Po wymianie roztworu zawór (10) jest zamykany. Wykonanie powyższych czynności prowadzi do skokowej zamiany roztworów zasilających układ bez zaburzenia warunków przepływu cieczy przez próbkę.

Badania składu roztworu wyjściowego. Po zamianie roztworów zasilających należy zbadać skład roztworu wyjściowego. Wymaga to poboru próbek cieczy w odstępach czasu, których długość zależy od zadanego w trakcie doświadczenia natężenia przepływu. Utrzymywanie minimalnej wysokości słupa cieczy nad próbką skały pozwala zminimalizować wpływ dyfuzyjnego wyrównywania stężeń w roztworze na wyniki pomiarów. Próbkę roztworu pobierane są za pomocą cechowanej pipety, rozcieńczane przy użyciu kolb miarowych, a następnie przelewane do zamykanych i ponumerowanych naczyń HDPA i przechowywane w temperaturze około 4°C. Oznaczenia stężeń poszczególnych jonów powinny być wykonane tego samego dnia. Stężenia chlorków w roztworze wyjściowym oznacza się miareczkując próbki roztworem azotanu srebra, jako wskaźnik stosując dwuchromian potasu. Stężenia metali określa się metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) (A. Witczak, A.F. Adamczyk, 1995).

Przedstawiona procedura wykonania doświadczenia dynamicznego pozwala na zdefiniowanie warunków początkowych i brzegowych eksperymentu. Jednocześnie zastosowane rozwiązania uzasadniają przyjęcie założeń upraszczających, niezbędnych do wykonania matematycznego modelu migracji jonów w warunkach doświadczenia kolumnowego. Przedstawiony przykład doświadczenia pozwala na odwzorowanie przebiegu wymiany jonów wapnia i magnezu w kompleksie sorpcyjnym. W praktyce metoda może być stosowana także do innych składników wód podziemnych. Skład roztworów wodnych do doświadczenia dynamicznego powinien być dobrany w taki sposób, aby ich parametry fizykochemiczne umożliwiały odwzorowanie przebiegu reakcji jonowymiennych w badanym środowisku. W konkretnej sytuacji należy rozważać możliwość zastosowania w doświadczeniu roztworów niezanieczyszczonej i zanieczyszczonej wody podziemnej. Wykorzystanie do oznaczeń próbek wody pobranych bezpośrednio z badanej warstwy wodonośnej gwarantuje lepsze przybliżenie przebiegu procesu wymiany jonowej w warunkach laboratoryjnych. Próbkę wody podziemnej są zazwyczaj złożonymi roztworami chemicznymi, przez co procedura interpretacji wyników tego typu doświadczeń jest dużo bardziej złożona niż w przypadku zastosowania prostych roztworów wodnych przygotowanych w laboratorium. Problematiczny jest także dobór odpowiednich procedur poboru i przechowywania próbek wody podziemnej, gwarantujących zachowanie trwałości ich naturalnych parametrów fizykochemicznych.

Interpretacja wyników

Klasyczna interpretacja wyników doświadczenia dynamicznego sprowadza się do porównania przebiegu tzw. krzywych przejścia, czyli zmian stężeń wskaźnika idealnego i adsorbatu obserwowanych w roztworze wyjściowym w funkcji czasu. Na podstawie zaobserwowanych różnic w czasie przejścia możliwe jest proste określenie wartości bezwymiarowego współczynnika opóźnienia R :

$$R = \frac{t_r - t_0}{t_i - t_0} \quad [2.50]$$

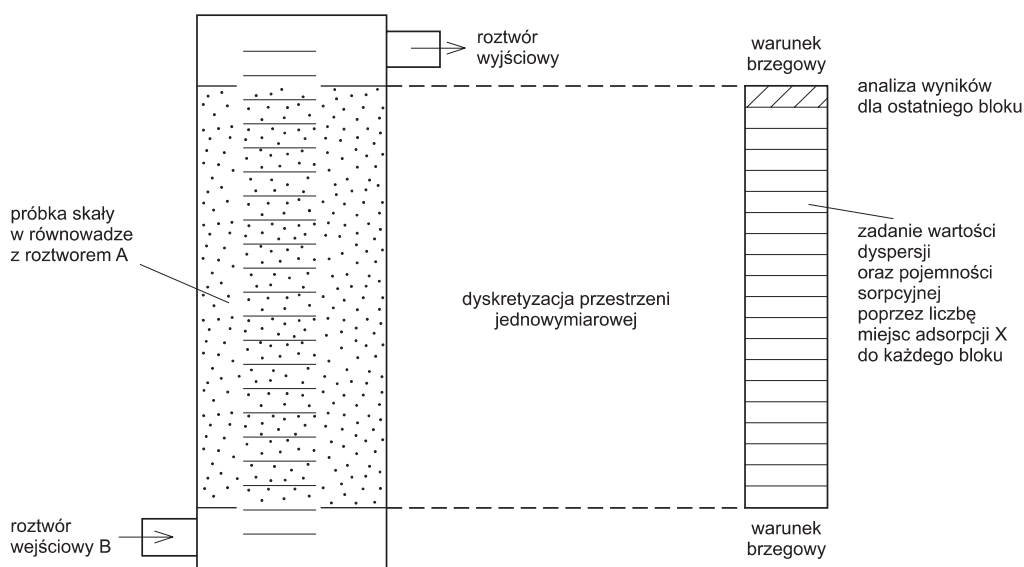
gdzie:

- t_r – czas, po którym w rozwarze wyjściowym zostaje osiągnięta przyjęta wartość stosunku stężeń C/C_0 dla adsorbentu [d],
- t_i – czas osiągnięcia przyjętego do obliczeń stosunku C/C_0 dla wskaźnika idealnego [d],
- t_0 – moment rozpoczęcia iniekcji roztworu do próbki [d],
- C – stężenie składnika w roztworze wyjściowym [mg/dm³],
- C_0 – stężenie składnika w roztworze wejściowym [mg/dm³].

Określona według powyższej metodyki wartość współczynnika opóźnienia jest jednoznaczna, o ile istnieje liniowa zależność między stężeniem adsorbentu w roztworze a jego równowagowym stężeniem w kompleksie sorpcyjnym (T. Gruszczyński, 2003; S.R. Buss i in., 2004). Tego typu liniowa zależność, przy założeniu stałej termiki procesu, jest opisywana równaniem Henry'ego. Stosowalność tego równania zwykle jednak ogranicza się do niskich zakresów stężeń adsorbentu w roztworze. Przy wyższych stężeniach obserwuje się najczęściej wyraźnie nieliniowy przebieg procesu sorpcji. W konsekwencji nieliniowość procesu powoduje, że wartość współczynnika opóźnienia uzyskiwana na podstawie klasycznej interpretacji krzywych przejścia jest niejednoznaczna i zmienia się w zależności od przyjętej do obliczeń wartości stosunku C/C_0 . Zatem w przypadku nieliniowości sorpcji należy wykorzystać zarejestrowane krzywe do ustalenia quasi-równowagowej zależności między stężeniem adsorbentu w roztworze a jego stężeniem w kompleksie sorpcyjnym. Zależność taka może być wyrażona za pomocą parametrów liczbowych jednej z nieliniowych izoterm sorpcji. Określenie tych parametrów pozwala z kolei na wyznaczenie wartości współczynnika opóźnienia R , który w przypadku izotermi nieliniowej jest funkcją stężenia adsorbentu w roztworze. Niemniej interpretacja parametrów liczbowych izotermi sorpcji na podstawie doświadczenia kolumnowego jest zagadnieniem złożonym ze względu na trudność ustalenia stężeń składników zaadsorbowanych w kompleksie sorpcyjnym. Adsorbent w tego typu doświadczeniach wprowadzany jest do próbki strumieniem adwekcyjno-dyspersyjnym, co powoduje zmienność stężeń zarówno w czasie, jak i w przestrzeni próbki. Dodatkowo, o przebiegu sorpcji decyduje obecność innych jonów w roztworze (sorpcja wieloskładnikowa).

Uwzględnienie głównych czynników warunkujących przebieg procesów sorpcyjnych w warunkach doświadczenia kolumnowego gwarantują *modele transportu reakcyjnego* (C.A.J. Appelo 1994, 1996; T. Gruszczyński, J.J. Małecki, 2002; T. Gruszczyński, 2003; S.R. Buss i in., 2004). Metoda ta polega na odwzorowaniu przebiegu doświadczenia kolumnowego za pomocą numerycznego modelu transportu masy w jednowymiarowym strumieniu adwekcyjno-dyspersyjnym z uwzględnieniem reakcji oddziaływań na styku roztwór wodny–faza stała. Do jego budowy stosuje się program komputerowy PhreeqC (D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, 1999). Modele, tworzone indywidualnie dla każdego z prowadzonych doświadczeń, oparte są na następujących założeniach (ryc. 2.17):

- wewnętrzna przestrzeń kolumny próbnika może być odwzorowana za pomocą jednowymiarowej przestrzeni dyskretniej;
- każdemu punktowi przestrzeni dyskretniej można przypisać wartość trwałego ładunku powierzchniowego X ;
- w chwili początkowej t kompleks sorpcyjny próbki znajduje się w stanie równowagi z roztworem A ;
- przepływ roztworu przez próbkę podlega prawu Darcy i prawu ciągłości;
- transport adsorbentu w przestrzeni porowej próbki zachodzi w jednorodnym strumieniu adwekcyjno-dyspersyjnym;
- zmiana składu chemicznego roztworu w przestrzeni porowej próbki prowadzi do przekształcenia składu kompleksu sorpcyjnego;



Ryc. 2.17. Schemat numerycznego modelu doświadczenia dynamicznego

- podczas przeprowadzania adsorbatu przez próbkę dochodzi do ustalania się chwilowych równowag między roztworem a kompleksem sorpcyjnym.

Opisywany model jest oparty na numerycznym przybliżeniu jednowymiarowego równania adwekcji–dyspersji z uwzględnieniem interakcji roztworu z fazą stałą. Do rozwiązania równania transportu wykorzystuje się schemat jawny metody różnic skończonych. Chemiczna interakcja roztworu z fazą stałą jest liczona dla każdego kroku czasowego jako suma oddziaływania reakcji w ujęciu równowagowym. Numeryczne przybliżenie podstawowych komponentów równania adwekcji–dyspersji jest oparte na schemacie operatora podziału. W schemacie tym dla każdego kroku czasowego najpierw jest liczony transport adwekcyjny, następnie wszystkie reakcje chemiczne sterowane równowagowo, po czym przeprowadzane są obliczenia transportu dyspersyjnego i ponownie obliczenia reakcji sterowanych równowagowo. Takie ujęcie pozwala zminimalizować dyspersję numeryczną oraz konieczność iteracji między transportem i reakcjami chemicznymi (D.L.Parkhurst, C.A.J. Appelo, 1999).

Do pliku wejściowego (*input*) wprowadzane są parametry roztworów wykorzystanych w doświadczeniu, z uwzględnieniem ich termiki, odczynu oraz warunków redox. W przykładowym pliku (tab. 2.9) roztwór B został oznaczony jako SOLUTION 0, natomiast roztwór A jako SOLUTION 1–20 (zapis ten pozwala na równowagowe przyporządkowanie roztworu A do każdego bloku obliczeniowego w chwili $t_0 = 0$). Parametry niezbędne do obliczeń transportu masy w jednowymiarowym strumieniu adwekcyjno-dyspersyjnym wprowadza się w bloku oznaczonym słowem kluczowym TRANSPORT. Obliczenia przepływu w zastosowanej wersji programu PhreeqC są oparte na krotności wymiany cieczy w przestrzeni porowej próbki. Do interpretacji niezbędna jest znajomość współczynnika porowatości efektywnej oraz zadanej w doświadczeniu objętości przepływu. W przykładowym pliku *input* dokonano dyskretyzacji przestrzeni na dwadzieścia bloków obliczeniowych o wymiarze 0,005 m. Wielkość kroku czasowego ustalono na 60 s, zaś czas trwania doświadczenia określono dla trzykrotnej wymiany wody filtrującej przez próbkę.

T a b e l a 2.9

Przykład pliku *input* do modelu doświadczenia dynamicznego

```

TITLE doświadczenie dynamiczne
  SOLUTION 0 roztwór badawczy
    units mol/L
    temp 20
    pH 7.6
    pe 2.0
    Mg 0.5
    Cl 1.0
  SOLUTION 1–20 roztwór początkowy
    units mol/L
    temp 20
    pH 7.6
    pe 2.0
    Ca 0.005
    S 0.005
  SELECTED_OUTPUT
    – file C:\kolumna01.sel
    – totals Cl Ca Mg
    – molalities CaX2 MgX2
  EXCHANGE 1–20
    – equilibrate 1
    X 0.041
  TRANSPORT #adwekcja+dyspersja
    – cells 20
    – shifts 60
    – time_step 60
    – flow_direction forward
    – boundary_conditions flux flux
    – lengths 0.005
    – dispersivities 0.00008
    – correct_disp true
    – diffusion_coefficient 0.0
    – print_cells 20
    – print_frequency 1
    – punch_cells 20 #wyniki zapisywane będą dla ostatniego bloku
    – punch_frequency 1
END

```

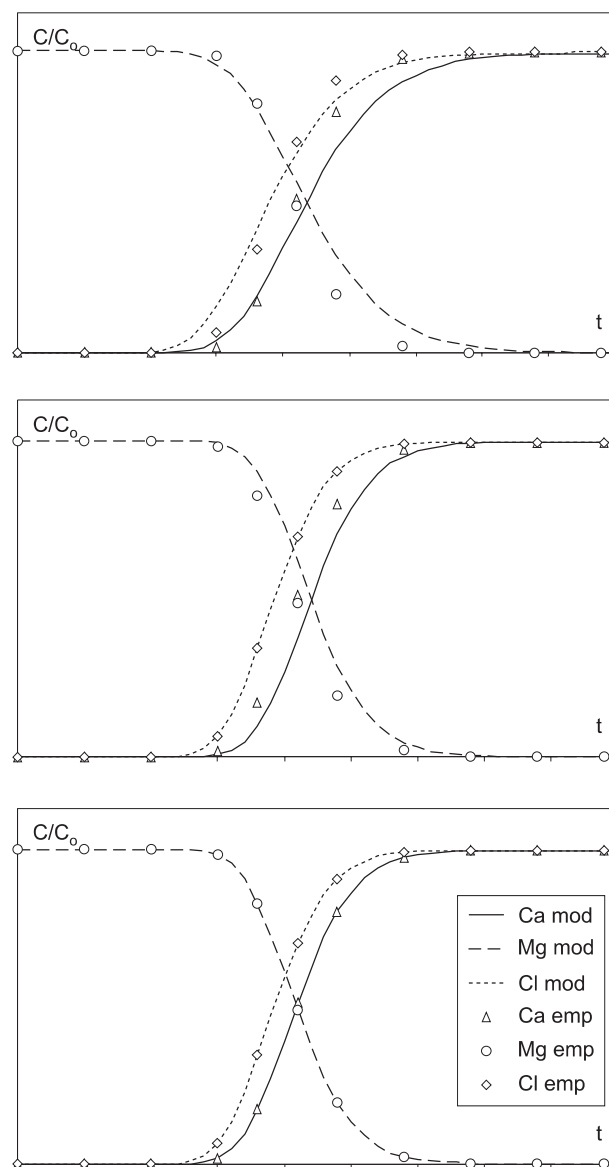
Zjawisko dyspersji hydrodynamicznej w podanym przykładzie odwzorowano poprzez zdefiniowanie stałej dla każdego kroku czasowego wielkości mieszania roztworów w sąsiadujących blokach obliczeniowych. Zadana w modelu wartość stałej dyspersji podłużnej wyrażono w metrach. Aby zapewnić numeryczną stabilność modelu oraz ograniczenie dyspersji numerycznej, konieczne jest spełnienie warunku (D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, 1999):

$$(\Delta t)_D \leq \frac{(\Delta x)^2}{3D_L} \quad [2.51]$$

gdzie:

$(\Delta t)_D$ – wielkość kroku czasowego,

(Δx) – wymiar bloku obliczeniowego.



Ryc. 2.18. Schemat kalibracji modelu doświadczenia kolumnowego

Ponieważ w SK-2000 średnica przewodów doprowadzających roztwór do kolumny roboczej jest mniejsza od średnicy samej kolumny, do rozwiązania zadania zastosowano warunki brzegowe trzeciego rodzaju. Zgodnie z przyjętymi założeniami interakcję roztworu z fazą stałą ograniczono w omawianym przykładzie do procesów wymiany jonowej. Obliczenia dotyczą ładunków trwałych, co oznacza, że metoda znajduje praktyczne zastosowanie wyłącznie dla wymiany głównych kationów występujących w wodach podziemnych (C. Zhu, G. Anderson, 2002). Procesy te

(EXCHANGE 1-20) są kontrolowane równowagowo poprzez określenie liczby moli jedno-ujemnych miejsc adsorpcji X^- na powierzchni fazy stałej. Aktywności zaadsorbowanych jonów w opisywanym modelu są liczone według konwencji Gainsa-Thomasa (C.A.J. Appelo, D. Postma, 1999).

Konstrukcja modelu odwzorowuje sytuację, w której próbka skały w chwili t_0 znajduje się w stanie równowagi z 0,005 M roztworem siarczanu wapnia. Zatem w chwili początkowej powierzchnia sorpcyjna próbki jest obsadzona wyłącznie jonami wapnia. Po czasie t_0 do próbki jest wprowadzany strumieniem adwekcyjno-dyspersyjnym 0,5 M roztwór chlorku magnezu. Następuje wypieranie roztworu siarczanu wapnia z przestrzeni porowej próbki, a efektem wzrostu stężenia jonów magnezu w roztworze jest ich stopniowe podstawianie na powierzchni sorpcyjnej w miejsce jonów wapnia. Proces ten jest sterowany równowagowo, tzn. przy zastosowanej dyskretyzacji czasu realizowane jest założenie istnienia chwilowych równowag chemicznych między roztworem a fazą stałą. Opis podobnych modeli doświadczeń kolumnowych prezentują C.A.J. Appelo (1994, 1996) oraz D.L. Parkhurst i C.A.J. Appelo (1999).

Wynikiem obliczeń modelowych są wartości stężeń poszczególnych jonów w roztworze oraz liczba moli jonów zaadsorbowanych na powierzchni fazy stałej. Wartości te są przyporządkowane każdemu punktowi przestrzeni dyskretnej dla każdego kroku czasowego. Do kalibracji modelu są wykorzystywane dane ostatniego bloku obliczeniowego ze względu na możliwość ich weryfikacji na podstawie danych empirycznych. W pierwszym etapie wyniki analitycznych oznaczeń stężeń poszczególnych jonów w roztworze są zestawiane w funkcji czasu z wartościami wynikającymi z obliczeń modelowych (ryc. 2.18). Następnie dokonywana jest kalibracja właściwości dyspersyjnych próbki poprzez zmianę wartości współczynnika dyspersji podłużnej w celu dopasowania empirycznej i obliczeniowej krzywej przejścia jonów chlorokowych. Proces kalibracji polega zatem na minimalizacji wartości standardowego błędu estymacji (RMS – *root mean squared*):

$$RMS = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{t_i=1}^n (C_{(o)} - C_{(p)})_{t_i}^2} \quad [2.52]$$

gdzie:

- $C_{(o)}$ – obliczona wartość stężenia w roztworze wyjściowym,
- $C_{(p)}$ – pomierzona wartość stężenia w roztworze wyjściowym,
- t_i – czas i-tego pomiaru stężeń,
- n – liczba pomiarów.

Po ustaleniu właściwości dyspersyjnych próbki kalibrowana jest wartość pojemności wymiany kationowej (PWK). W tym przypadku poszukuje się wartości trwałego ładunku powierzchniowego X^- , przy której standardowy błąd estymacji przyjmuje wartość najniższą. Prawidłowe ustalenie PWK powoduje optymalne dopasowanie empirycznych i modelowych krzywych przejścia kationów. Na podstawie skalibrowanego modelu określone są równowagowe stężenia sorbowanego składnika w kompleksie sorpcyjnym S dla odpowiadających im stężeń C w roztworze. Zależność $S(C)$ zazwyczaj ma charakter nieliniowy i daje się opisać za pomocą stałych równania Langmuira lub Freundlicha. Do wyznaczenia wartości liczbowych tych parametrów stosuje się analizę regresji, analogicznie jak w przypadku metody statycznej.

Interpretacja wyników doświadczenia kolumnowego z zastosowaniem modelu transportu reakcyjnego pozwala na wyznaczenie wartości współczynnika podziału K_d . W odróżnieniu jednak od metod klasycznych prezentowana metoda pozwala na określenie także nieliniowej zależności

$S(C)$. Eliminuje to konieczność przyjmowania często błędnego założenia o liniowym przebiegu sorpcji oraz pozwala na rozszerzenie stosowalności metody dynamicznej o wysokie zakresy stężeń adsorbatu w roztworze.

2.2.3. Parametry rozpadu i biodegradacji zanieczyszczeń

Podatność pojedynczych związków organicznych i ich mieszanin na mikrobiologiczny rozpad jest oceniana głównie na podstawie badań biodegradacji. Obecnie szczególnego znaczenia nabierają badania *in situ* z zastosowaniem polowych testów immunochemicznych. Testy te są wykorzystywane na coraz większą skalę ze względu na mało skomplikowane wymagania aparaturowe oraz stosunkowo proste przygotowanie próbek (S.K. Papiernik, 2000).

Jednak badania prowadzone przez R.U. Meckenstocka i in. (2004) wykazały, że metody te dają poprawne wyniki jedynie w przypadku biodegradacji tlenowej, natomiast w warunkach bez-tlenowych, szczególnie w przypadku długotrwałej biodegradacji ksenobiotycznych związków, uzyskiwanie poprawnych wyników jest niezwykle trudne. Ograniczenie to nabiera szczególnego znaczenia przy wyznaczaniu parametrów rozpadu rozpuszczonych związków organicznych w zanieczyszczonej warstwie wodonośnej. Proces biodegradacji w tych warunkach prowadzi często do całkowitego zużycia tlenu, powstają strefy beztlenowe, a biodegradacja zaczyna zachodzić przy udziale bakterii redukcyjnych. W ostatnich latach do oceny stopnia biodegradacji pojedynczych zanieczyszczeń w warstwie wodonośnej coraz częściej stosowane są metody pomiaru izotopów stabilnych (*op.cit.*). J. Fang i in. (2000), J.M. Hayes (2001) oraz E.L. Grossman (2002) dynamikę procesu biodegradacji odwzorowywali stosując pomiary stężeń izotopów węgla i wodoru.

Reasumując, należy stwierdzić, że określenie tempa biodegradacji *in situ* w naturalnych ekosystemach jest trudne ze względu na wiele przemian i procesów, które obok biodegradacji przyczyniają się do zaniku substancji chemicznych. Z tego powodu prędkość tego zjawiska jest zwykle szacowana na podstawie symulacji laboratoryjnych przy pełnej świadomości, że wiele czynników środowiskowych jest niemożliwych do odtworzenia w warunkach laboratoryjnych.

Kompletna symulacja biodegradacji wymaga olbrzymich nakładów finansowych, dlatego powinna być wysoko użyteczna oraz posiadać niezawodną procedurę do ekstrapolacji wyników uzyskanych znormalizowanymi testami dla danych warunków polowych.

Głównymi ograniczeniami badań w warunkach laboratoryjnych są trudności w określeniu ilości składników odżywczych (pożywek), znajomości koncentracji substratów i ich toksyczności oraz wierne odwzorowanie wysokich populacji bakterii. Zrozumienie tych ograniczeń jest kluczem do projektowania prawidłowych procedur badań biodegradacji.

Zanieczyszczenia organiczne są wykorzystywane przez mikroorganizmy jako substraty pokarmowe, co skutkuje zmniejszeniem ich zawartości (substratów) w trakcie procesu, natomiast wzrostem produktów (biomasy). W przypadku związków chemicznych nierozkładalnych przez drobnoustroje, odpornych na biodegradację, relacja stężeń substraty–produkty nie ulega zmianie, wskazując ponadto na możliwość występowania zanieczyszczeń w stężeniach toksycznych dla mikroflory (E. Klimiuk, M. Łebkowska, 2004).

Biorąc pod uwagę różnorodność związków mogących stanowić zanieczyszczenia badanego elementu środowiska, ich rozdzielenie, oznaczenie i identyfikacja stają się zadaniem trudnym i kosztownym. Ponadto ważną różnicą między standardowymi testami laboratoryjnymi a warunkami naturalnymi jest koncentracja testowanej substancji chemicznej. W badaniach laboratoryjnych ze względu na konieczność skrócenia czasu odwzorowywanego zjawiska stosowane są

zazwyczaj wyższe koncentracje testowanej substancji. I tak stężenia zanieczyszczeń w środowisku występują zwykle w przedziale nano- do mikrogramów w litrze, natomiast w większości testów w stężeniach od 20 do 400 miligramów w litrze. Tak różne koncentracje substratów prowadzą do odmiennej kinetyki reakcji, co należy uwzględnić przy interpretacji wyników badań dotyczących określenia parametrów biodegradacji.

W przypadku wielu związków organicznych wykorzystuje się odpowiednie parametry sumaryczne, które pozwalają na ograniczenie liczby niezbędnych analiz oraz na szybszą wstępną ocenę stanu środowiska (J. Namieśnik, 2003).

Głównymi parametrami sumarycznymi wykorzystywanymi w praktyce analitycznej w próbkach ciekłych i stałych są chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) oraz biologiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT). Obecnie często stosowanym parametrem w analizie środowiskowej są oznaczenia ogólnego węgla organicznego (OWO). Pomiary zawartości tych wskaźników są wykorzystywane w celu określenia poziomu zmian stężeń zanieczyszczeń organicznych w środowisku, w tym zarówno w wodach czystych, jak i w wodach w znacznym stopniu przekształconych antropogenicznie.

Na podstawie wymienionych parametrów zostały opracowane normy ISO (International Organisation for Standardisation) oraz normy OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development). Najpełniejszy przegląd metod dotyczących biodegradacji zestawiono w normie ISO o numerze 15462.

W ocenach środowiskowych ustawodawstwo Unii Europejskiej wymaga wykonania ocen tempa rozkładu biologicznego niebezpiecznych substancji chemicznych. W ramach działalności wspomnianej organizacji ekonomicznej zrzeszającej ponad 30 państw stworzono testy OECD, określające potencjał danego związku do biodegradacji w środowisku. W testach tych potencjalna podatność biodegradacyjna jest określana zwykle przez ocenę zmineralizowania substancji chemicznej mierzoną spadkiem węgla organicznego, rozwojem dwutlenku węgla lub zapotrzebowaniem na tlen. Zgodnie z wytycznymi Technicznej Komisji Europejskiej do spraw oceny zagrożenia nowo powstałymi i już istniejącymi substancjami chemicznymi, zanieczyszczenie, które podczas 10-dniowego testu ulega degradacji w 60–70%, uważane jest jako łatwo biodegradowane i w związku z tym względnie bezpieczne dla środowiska (J. Ahtiainen i in., 2003).

Problematyką związaną z oceną wiarygodności uzyskiwanych wyników biodegradacji zajmuje się wielu uczonych, między innymi tego typu testy porównawcze przeprowadzali U. Pagga (1997), J. Ahtiainen i in. (2003), P. Reuschenbacha i in. (2003) oraz U. Strotamnn i in. (2004).

W wielu przypadkach polskie normy oznaczania parametrów biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym powstały poprzez odwzorowanie norm ISO (tab. 2.10).

Procedury oceny biodegradacji związków organicznych, z niewielkimi wyjątkami, są przeznaczone dla zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie, natomiast w przypadku związków nierozpuszczalnych konieczne jest zastosowanie specjalnych metod do osiągnięcia dobrej dyspersji związku dla substancji nielotnych o nieznaczonej prężności pary niewpływających inhibującą na mikroorganizmy oraz dla substancji niekontaktujących się i niereagujących z absorbentem CO₂.

Zgodnie z wymienionymi procedurami wykonywane testy powinny być przeprowadzone w warunkach: stałej temperatury (20–25°C), inkubacji w ciemności lub przy świetle rozproszonym w zamkniętym naczyniu oraz w miejscu wolnym od toksycznych gazów. W przypadku oznaczania „całkowitej” biodegradacji beztlenowej związków organicznych w osadzie przefermentowanym (metoda z pomiarem wytworzonego biogazu PN-EN ISO 11734:2003) inkubacja musi zachodzić w szczelnie zamkniętych naczyniach, w stałej temperaturze 35 ± 2°C (temperaturze normalnej dla beztlenowej komory fermentacyjnej) oraz przy braku tlenu, początkowo w atmosferze czystego azotu.

T a b e l a 2.10

Normy dotyczące biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym

Symbol normy	Tytuł normy	Zasada metody	Aparatura i przyrządy
1	2	3	4
PN-ISO 9439+ AC1 1994	Jakość wody. Oznaczanie „całkowitej” tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem wytworzonego dwutlenku węgla	Oznaczenie biodegradacji związków organicznych przez tlenowe mikroorganizmy przy użyciu medium testowego. Poziom biodegradacji jest oznaczony bezpośrednio przez pomiar wytworzonego dwutlenku węgla w okresie trwania testu (zazwyczaj 28d)	Urządzenie do wytwarzania powietrza wolnego od CO ₂ . Aparat do oznaczania dwutlenku węgla, aparat do oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego, zestaw do filtracji, wirówka, pehametr
PN-ISO 9408 1999	Jakość wody. Oznaczanie „całkowitej” tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem zapotrzebowania tlenu w zamkniętym respirometrze.	Oznaczenie biodegradacji związków organicznych przez tlenowe mikroorganizmy z użyciem pożywki do badań. Zaszczepioną pożywkę umieszcza się w zamkniętym naczyniu, a zużycie tlenu oznacza się przez pomiar ilości tlenu potrzebnego do utrzymania stałej objętości gazu w respirometrze bądź przez pomiar zmian objętości lub ciśnienia oraz kombinacji ich obydwu.	Zamknięty respirometr, łożnia wodna lub pokój o stałej temperaturze, aparat do oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego, zestaw do oznaczania chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), zestaw do filtracji, wirówka, pehametr.
PN-EN 29888 2001	Jakość wody. Oznaczanie tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym – Test statyczny (metoda Zahn–Wellens).	Oznaczenie biodegradacji i eliminacji z fazy ciekłej związków organicznych przez mikroorganizmy tlenowe. Pomiar RWO lub ChZT na początku i na końcu badania (zwykle 28 d) i co najmniej w trzech regularnych, pośrednich odstępach czasowych. Oznaczenie procentowego usunięcia RWO (rozpuszczony węgiel organiczny) lub ChZT w każdym z tych okresów. Na podstawie tych danych ocena biodegradacji.	Aparat do oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego lub zestaw do oznaczania chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), zestaw do filtracji, wirówka, pehametr, mieszadło.
PN-EN ISO 7827 2001	Jakość wody. Oznaczanie „całkowitej” tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem rozpuszczonego węgla organicznego (RWO).	Oznaczenie biodegradacji związków organicznych przez mikroorganizmy tlenowe wykorzystujące podłoże testowe. Pomiar RWO na początku i na końcu badania (zwykle 28d lub dłużej, jeśli to konieczne) i co najmniej w trzech regularnych, pośrednich odstępach czasowych. Oznaczenie procentowej wartości usuniętego RWO w każdym z tych okresów. Na podstawie tych danych ocena biodegradacji.	Aparat do oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego, zestaw do filtracji, wirówka, wstrząsarka do napowietrzania i mieszania, pehametr.

T a b e l a 2.10 cd.

1	2	3	4
PN-EN ISO 11734 2003	Jakość wody. Oznaczanie „całkowitej” biodegradacji beztlenowej związków organicznych w osadzie przefermentowanym. Metoda z pomiarem wytworzonego biogazu.	Przemyty osad przefermentowany, zawierający bardzo małą ilość węgla nieorganicznego, po rozcieńczeniu całkowitej zawiesiny do stężenia 1–3 g/l jest inkubowany z badaną substancją chemiczną o stężeniu węgla organicznego od 20 do 100 mg/l w uszczelnionych naczyniach. Mierzony jest wzrost ciśnienia spowodowany wydzielaniem się dwutlenku węgla i metanu. Znaczna ilość dwutlenku węgla zostanie rozpuszczona w wodzie albo ulegnie przekształceniu do wodorowęglanów i węglanów. Ten węgiel nieorganiczny mierzy się na końcu badania. Ilość produkowanego przez mikroorganizmy węgla jest obliczana z produkcji gazu netto i wartości netto powstałego węgla nieorganicznego, jako nadmiar w stosunku do wartości z próby ślepej. Procent biodegradacji obliczany jest z powstałego całkowitego węgla nieorganicznego i ze zmierzonej albo obliczonej ilości węgla, dodanego jako badany związek. Przebieg biodegradacji można śledzić, wykonując jedynie pomiary pośrednie produkcji gazu. Czas trwania badania – około 60 d.	Inkubator albo łaźnia wodna lub piaskowa, przyrząd do mierzenia ciśnienia, analizator węgla, naczynia szklane odporne na ciśnienie.
PN-EN ISO 10707 2002	Jakość wody. Oznaczanie „całkowitej” tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda oznaczania biochemicznego zapotrzebowania tlenu (test zamkniętych butelek).	Roztwór badanego związku organicznego jest zaszczipiony względnie małą ilością mikroorganizmów mieszanych populacji i umieszczony w całkowicie wypełnionych, zamkniętych butelkach w ciemności w stałej temperaturze. Biodegradację obserwuje się poprzez oznaczenie rozpuszczonego tlenu w okresie 28 d. Ilość tlenu zużytego przez badany związek chemiczny (BZT), po uwzględnieniu korekty na zużycie tlenu w prowadzonej równolegle ślepej próbie, jest wyrażona w procentach teoretycznego zapotrzebowania tlenu (TZT) lub chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT).	Łaźnia wodna lub cieplarnia, miernik i elektroda tlenowa (lub wyposażenie do oznaczania tlenu metodą jodometryczną), pehametr, butelki do BZT ze szklanymi korkami, szklane butle – 2 i 5 l do przygotowania podłoża.

T a b e l a 2.10 cd.

1	2	3	4
PN-EN ISO 11733 2003	Jakość wody. Oznaczanie eliminacji i biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym – Test symulacyjny z osadem czynnym.	Dwa pracujące w systemie ciągłym układy testowe są prowadzone równolegle w identycznych warunkach, w średnim czasie retencji hydraulicznej normalnie 6 h i przy średnim wieku osadu (czas retencji osadu) od 6 do 10 d. W regularnie pobieranych próbkach mierzone jest RWO lub ChZT i/albo, jeśli to wymagane stężenie badanego związku za pomocą specyficznych metod analitycznych. Różnica między stężeniem w odpływie w układzie testowym i kontrolnym w porównaniu ze stężeniem badanego związku w dopływie stanowi podstawę do oznaczania eliminacji badanego związku. Zależnie od cech charakterystycznych eliminacji może być oznaczona wartość biodegradacji.	System testowy składający się z układu badawczego i układu kontrolnego, analizator węgla do oznaczenia RWO i OWO lub zestaw do oznaczania chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), wyposażenie do oznaczenia zawiesin, pH, stężenia tlenu w wodzie, temperatury, kwasowości i zasadowości, wyposażenie do oznaczenia azotu amonowego, azotynów i azotanów, jeśli badanie jest wykonywane w warunkach nitryfikacyjnych.
PN-EN ISO 9887 2001	Jakość wody. Oznaczanie tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym – Półciągła metoda osadu czynnego (SCAS).	Stężenie RWO w odpływie z urządzenia do półciągłej hodowli osadu czynnego, zasilanej w odstępach jednolitych ściekami i badanym związkiem o znanym stężeniu, na zasadzie dopływu i odpływu, jest porównywane ze stężeniem RWO w odpływie z urządzenia kontrolnego, do którego dozowane są tylko ścieki. Zakłada się, że każda różnica stężenia RWO w odpływach spowodowana jest obecnością pozostałości badanej substancji, a procent degradacji/usunięcia oblicza się z tej różnicy i ze stężenia badanej substancji (jako RWO) dodanej do ścieków. Nie określa się czasu trwania badania, lecz z praktyki wynika, że powinno ono trwać od 12 do 26 tygodni.	Urządzenie do półciągłej hodowli osadu czynnego (SCAS), aparat do oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego, zestaw do filtracji, wirowka, pehametr, płuczki lub podobne naczynia zawierające wodę do nasycaenia powietrza wodą.

W przypadku słabo rozpuszczalnych związków organicznych do badania zdolności biodegradacyjnych w środowisku wodnym stosuje się szereg technik przygotowawczych: bezpośrednie dodawanie, dyspersje ultradźwiękami, adsorpcje na obojętnym chemicznie materiale pomocniczym oraz dyspergowanie czynnikiem emulgującym (PN-EN ISO 10634:2001, Jakość wody. Wytyczne dotyczące przygotowania i obróbki słabo rozpuszczalnych związków organicznych w celu oceny ich biodegradacji w środowisku wodnym). Natomiast całościową ocenę parametrów biodegradacji, szczególnie dla zanieczyszczeń zawierających niejonowe substancje powierzch-

niowo czynne (SPC) i anionowe substancje powierzchniowo czynne, przeprowadza się według procedur zwartych w normach PN-88/C-05561, PN-C-04645:2001 oraz PN-C-04646:2001.

Według OECD badania biodegradacji związków organicznych powinno się przeprowadzać w trzech etapach z zastosowaniem testów:

- przesiewowych (OECD 301A, OECD 301B, OECD 301C, OECD 301D, OECD 301E, OECD 301F),
- potwierdzających (OECD 302A, OECD 302B, OECD 302C),
- symulacyjnych (OECD 303A, OECD 304A).

W pierwszym etapie badań należy wykonać testy przesiewowe, a w przypadku wyniku negatywnego bądź konieczności uzyskania dokładniejszych wyników zalecane jest stosowanie testów potwierdzających (E. Klimiuk, M. Łebkowska, 2004). Natomiast badania symulacyjne nie mają bezpośredniego zastosowania w badaniach hydrogeologicznych, gdyż dotyczą testów z zastosowaniem reaktorów imitujących modele oczyszczalni ścieków z osadem czynnym.

Wiarygodność i porównywalność uzyskanych wyników oznaczeń zapewniają badania oraz interpretacja wyników wykonywanych zgodnie z wybraną metodyką, ponadto, pomimo iż normy tego nie określają, wielu autorów zaleca każdą z próbek analizować trzykrotnie (S.A. Boyd i in., 1983; D.R. Shelton, J.M. Tiedje, 1984).

Wykonując modele migracji zanieczyszczeń w systemie wodonośnym, na etapie tarowania modelu podstawą do obliczeń przybliżonych mogą być dane literaturowe. Dane te należy starannie dopasować do rozpatrywanych warunków, a przyjęte parametry rozpadu czy biodegradacji przeanalizować pod kątem ich wpływu na przemieszczanie się cząstek zanieczyszczeń.

Jak już wcześniej wykazano, biodegradacja związków, szczególnie organicznych, zależy od wielu czynników środowiskowych. Szczególnie istotne znaczenie ma fakt, czy biodegradacja zachodzi w powietrzu, glebie, ośrodku skalnym, czy w wodzie (powierzchniowej, podziemnej). Dlatego wyniki badań czasu połowicznego rozpadu substancji organicznych, według różnych badaczy, przedstawiono w podziale na środowisko ich występowania (tab. 2.11). Zestawione wyniki badań czasu połowicznego rozpadu dla wielu związków organicznych wskazują jednoznacznie, że biodegradacja najintensywniej zachodzi w powietrzu, wielokrotnie szybciej niż w glebie, skałach oraz w wodach powierzchniowych i podziemnych.

Rozpatrując przekształcenia biochemiczne zanieczyszczeń migrujących w skażonych wodach, należy uwzględnić fakt, iż zjawiska te przebiegają nieco odmiennie w wodach powierzchniowych i w wodach podziemnych. I tak procesy rozkładu, które zachodzą w ciągu dni lub tygodni w wodach powierzchniowych, w wodach podziemnych, gdzie migracja zanieczyszczeń jest zdecydowanie wolniejsza, a metabolizm mikrobiologiczny mały, mogą trwać nawet przez dziesięciolecia. Ogranicza to możliwość naturalnego oczyszczania wód podziemnych na skutek słabszego rozcieńczania zanieczyszczeń w strumieniu filtracyjnym, jak i poprzez zdecydowanie wolniejsze tempo metabolizowania biologicznego w warstwie wodonośnej (J.E. Andrews i in., 2000).

Przedstawione dla szeregu związków wartości czasów połowicznego rozpadu w wielu przypadkach wykazują znaczne rozbieżności, nawet gdy dotyczą tej samej substancji (tab. 2.12 i 2.13). Wynika to ze zróżnicowania hydrogeochemicznego poligonów badawczych, faktu, iż w przeprowadzonych eksperymentach ulegające biodegradacji związki organiczne różniły się stężeniami początkowymi, oraz z zastosowania przez cytowanych autorów nieco odmiennych metod pomiarowych.

Jak już stwierdzono, we wstępnej fazie tworzenia modeli migracji zanieczyszczeń wartości czasu połowicznego rozpadu substancji degradowanej można przyjąć z danych literaturowych. Jednak należy zdawać sobie sprawę, że wskazane jest dotarcie do literatury źródłowej, z której przyjmuje się wynik archiwalny ($t_{0,5}$). Pozwala to na sprecyzowanie warunków uzyskania wyniku archiwalnego, a przez to stworzenie lepszych analogii do badań własnych.

T a b e l a 2.11

**Porównanie czasu połowicznego rozpadu substancji organicznych w powietrzu,
glebie lub ośrodku skalnym i w wodzie, według różnych badaczy**

Związek	Czas połowicznego rozpadu			Dane źródłowe
	w powietrzu	w glebie lub ośrodku skalnym	w wodzie	
Etylobenzen	0,5–2 dni	72–240 godz.	6–228 dni	R. Rabus, F. Widdel, 1995
Etanol	12,2–122 godz.	2,6–24 godz.	6,5–26 dni – wody powierzchniowe 13–52 dni – wody podziemne	P.H. Howard i in., 1991
TeCDD tetrachlorodi- benzo-p-dioksyna	8 dni	0,5 roku	103 lata	S. Sinkkonen, J. Paasivirta, 2000
PeCDD pentachlorodi- benzo-p-dioksyna	15 dni	0,8 lat	114 lat	
HxCDD heksachlorodi- benzo-p-dioksyna	31 dni	1,7 lat	63–274 lata	
HpCDD heptachlorodi- benzo-p-dioksyna	63 dni	3,4 lat	103 lata	
OCDD oktachlo- rodibenzo-p-dioksyna	165 dni	9 lat	148 lat	
TeCDF tetrachlorodi- benzofuran	13 dni	0,7 lat	63 lata	
PeCDF pentachlorodi- benzofuran	28 dni	1,5 lat	51–63 lat	
HxCDF heksachlorodi- benzofuran	58 dni	3,2 lat	17–80 lat	
HpCDF heptachlorodi- benzofuran	133 dni	7,3 lat	23–40 lat	
OCDF oktachlorodi- benzofuran	400 dni	21,9 lat	28 lat	
Trichlorobifenyl	3 dni	60 dni	3 lata	
Tetrachlorobifenyl	63 dni	3,4 lat	10 lat	
Pentachlorobifenyl	125 dni	6,8 lat	7–10 lat	
Hexachlorobifenyl	250 dni	13,7 lat	19 lat	
Heptachlorobifenyl	1,4 lat	27,4 lat	38 lat	

T a b e l a 2.12

Czas połowicznego rozpadu substancji organicznych w glebie lub w ośrodku skalnym

Związek		Czas połowicznego rozpadu	Dane źródłowe
1	2	3	4
Jednopierścienio- we węglowodory aromatyczne	benzen	5 – 16 dni	R. Rabus i F. Widdel, 1995
		10 – 730 dni	P.H. Howard i in., 1991
	toluen	4 – 22 dni	R. Rabus i F. Widel, 1995
		7 – 28 dni	P.H. Howard i in., 1991
	etylobenzen	3 – 10 dni	R. Rabus i F. Widel, 1995
		6 – 228 dni	P.H. Howard i in., 1991
	o,m,p-ksylen	7 – 28 dni	R. Rabus i F. Widel, 1995
	ksylen	14 – 365 dni	P.H. Howard i in., 1991
Wielopierścienio- we węglowodory aromatyczne	benzo(a)piren	114 – 1060 dni	P.H. Howard i in., 1991
	benzo(a)antracen	200 – 1350 dni	P.H. Howard i in., 1991
	naftalen	1 – 258 dni	P.H. Howard i in., 1991
	fenantren	32 – 400 dni	P.H. Howard i in., 1991
	piren	420 – 3800 dni	P.H. Howard i in., 1991
	wielopierścieniowe węgło- wodory aromatyczne (łącznie)	570 dni	Chemical, 2000
		24 – 1524 dni	P.H. Howard i in., 1991
	Halogenowane węglowodory aromatyczne	HCB heksachlorobenzen	2,6 – 5,7 lat (średnio 4,2 lat)
4,2 lat			Nomination, 1998
pentachlorobenzen		kilka dni	J.E.M. Beurskens i in., 1994
		194 – 345 dni	J. Beck i K.E. Hansen, 1974
pentachlorofenol		100 dni	Chemical, 2000
		23 – 178 dni	P.H. Howard i in., 1991
		10 – 120 dni	ATSDR, 1994, S. Kuwatsuka i M. Igarashi, 1975
PCB polichlorobifenyl		2,6 lat	Chemical, 2000
PCDD polichlorowane dibenzodooksyny PCDF polichlorowane dibenzofurany		1,3 lat	Chemical, 2000
TeCDD tetrachlorodibenzo- p-dioksyna		0,5 roku	S. Sinkkonen i J. Paasivirta, 2000
		1 rok	A. Di Domenico i in., 1980
		1,1 – 1,9 lat	P.C. Kearney i in., 1972, P.C. Kearney i in., 1973
		9,9 lat	D. Mackay i in., 1985
		10 – 12 lat	A.L. Young, 1981

T a b e l a 2.12 cd.

1	2	3	4
Halogenowane węglowodory aromatyczne	PeCDD pentachlorodibenzo-p-dioksyna	0,8 lat	S. Sinkkonen i J. Paasivirta, 2000
	HxCDD heksachlorodibenzo-p-dioksyna	1,7 lat	
	HpCDD heptachlorodibenzo-p-dioksyna	3,4 lat	
	OCDD oktachlorodibenzo-p-dioksyna	9 lat	
	TeCDF tetrachlorodibenzofuran	0,7 lat	
	PeCDF pentachlorodibenzofuran	1,5 lat	
	HxCDF heksachlorodibenzofuran	3,2 lat	
	HpCDF heptachlorodibenzofuran	7,3 lat	
	OCDF oktachlorodibenzofuran	21,9 lat	
	trichlorobifenyl	60 dni	
	tetrachlorobifenyl	3,4 lat	
	pentachlorobifenyl	6,8 lat	
	heksachlorobifenyl	13,7 lat	
	heptachlorobifenyl	27,4 lat	
	chlordan	1,6 – 7,6 lat	P.H. Howard i in., 1991
Halogenowane węglowodory alifatyczne	heksachlorocykloheksan	67 dni	Chemical, 2000
		13,8 dni	J.J. Ellington i in., 1987
		100 – 135 dni	I.C. Macrae i in., 1984
	chloroetan	14 – 56 dni	P.H. Howard i in., 1991
	1,1 – dichloroetan	64 – 154 dni	
	1,2 – dichloroetan	100 – 365 dni	
	1,1 – dichloroetylen	56 – 132 dni	
	1,2 – dichloroetylen	56 – 2880 dni	
	1,1,1 trichloroetan	140 – 546 dni	
	trichloroetylen	321 – 1650 dni	
	chloroform	56 – 1800 dni	
	chryzen	740 – 2000 dni	
	czterochlorek węgla	7 – 365 dni	
	chlorek winylu	56 – 2880 dni	
	DDT metoksychlor	16 – 11300 dni	

T a b e l a 2.12 cd.

1	2	3	4
Aminy aromatyczne	anilina	1,0 godz.	H. Börnick i in., 2001
	4,4 metyldianilina	4 dni	Chemical, 2000
		1 – 7 dni	P.H. Howard i in., 1991
	N-etyloanilina	1,9 godz.	H. Börnick i in., 2001
	o-toluidyna	0,8 godz.	
	3-chloroanilina	1,0 godz.	
	2-chloroanilina	2,9 godz.	
	4-chloroanilina	1,0 godz.	
	3-chloro-4-metyloanilina	1,5 godz.	
	1-naftyloanilina	0,5 godz.	
	N, N-dimetyloanilina	1,3 godz.	
	2-nitroanilina	31 godz.	
	3-nitroanilina	27 godz.	
	4-nitroanilina	28 godz.	
	3,4-dichloroanilina	7,7 godz.	
	2,5-dichloroanilina	16 godz.	
	N, N-dietyloanilina	1,4 godz.	
	4-metylo-2-nitroanilina	5,0 godz.	
	2-chloro-5-nitroanilina	9,9 godz.	
	2,4,6-trichloroanilina	19 godz.	
	2,4,5-trichloroanilina	35 godz.	
	4-bromoanilina	1,0 godz.	
Ketony	keton etylometylowy	2 – 14 dni	P.H. Howard i in., 1991
	aceton	2 – 14 dni	
Alkohole	etanol	2,6 – 24 godz.	
	metanol	1 – 7 dni	
Chlorowcopolochodne	chlorek metylu	14 – 56 dni	
Ftalany	ftalan bis (2-etyloheksylu)	10 – 389 dni	
Etery	eter metylowo-tert-butyłowy MTBE	56 – 365 dni	
Fenole	fenol	0,5 – 7 dni	

Tabela 2.13

Czas połowicznego rozpadu substancji organicznych w wodach podziemnych

Związek		Czas połowicznego rozpadu	Dane źródłowe
1	2	3	4
Jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne	benzen	10 – 720 dni	R. Rabus i F. Widdel, 1995
		146 dni	T.E. Buscheck i C.M. Alcantar, 1995
		365 dni	H.X. Corseuil i in., 1998
	toluen	7 – 28 dni	R. Rabus i F. Widel, 1995)
		95 dni	T.E. Buscheck i C.M. Alcantar, 1995
		255 dni	H.X. Corseuil i in., 1998)
		60 – 246 dni	R.C. Borden i in., 1997)
	etylobenzen	6 – 228 dni	R. Rabus i F. Widel, 1995)
		146 dni	T.E. Buscheck i C.M. Alcantar, 1995
		438 dni	H.X. Corseuil i in., 1998
	ksylen	14 – 360 dni	R. Rabus i F. Widel, 1995
		146 dni	T.E. Buscheck i C.M. Alcantar, 1995
		438 dni	H.X. Corseuil i in., 1998
Halogenowane węglowodory aromatyczne	Pentachlorobenzen	194 – 1250 dni (płytko strefa)	CEPA, 1993
		776 – 1380 dni (głęboka strefa)	
	TeCDD tetrachlorodibenzo-p-dioksyna	103 lata	S. Sinkkonen i J. Paasivirta, 2000
	PeCDD pentachlorodibenzo-p-dioksyna	114 lat	
	HxCDD heksachlorodibenzo-p-dioksyna	63 – 274 lata	
	HpCDD heptachlorodibenzo-p-dioksyna	103 lata	
	OCDD oktachlorodibenzo-p-dioksyna	148 lat	
	TeCDF tetrachlorodibenzofuran	63 lata	
	PeCDF pentachlorodibenzofuran	51 – 63 lat	
	HxCDF heksachlorodibenzofuran	17 – 80 lat	
	HpCDF heptachlorodibenzofuran	23 – 40 lat	
	OCDF oktachlorodibenzofuran	28 lat	

T a b e l a 2.13 cd.

1	2	3	4
Halogenowane węglowodory aromatyczne	trichlorobifenyl	3 lata	S. Sinkkonen i J. Paasivirta, 2000
	tetrachlorobifenyl	10 lat	
	pentachlorobifenyl	7 – 10 lat	
	heksachlorobifenyl	19 lat	
	heptachlorobifenyl	38 lat	
Halogenowane węglowodory alifatyczne	chlorek winylu	8 lat	P. Rzepecki, 2004
		> 10 lat	H.P. Kollig, 1990
	czterochlorek węgla	40,5 lat	P.M. Jeffers i in., 1989
	chloroform	1849 lat	P.M. Jeffers i in., 1989
	dichlorometan	704 lata	W. Mabey i T. Mill, 1978
	1,2-dichloroetan	72 lata	P.M. Jeffers i in., 1989
	1,1,2-trichloroetan	139 lat	
	1,1,2-trichloroetan	402 dni	
	1,1,2,2-tetrachloroetan	146 dni	
Alkohole	etanol	106 dni	T.E. Buscheck i C.M. Alcantar, 1995
		219 dni	H.X. Corseuil i in., 1998
Pestycydy (herbicydy)	fluometuron	85 dni	http://soilphysic.oksate.edu
	metolachlor	90 dni	
	diuron	90 dni	
	prometryna	60 dni	
	bensulid	120 dni	
	cyjanazyna	14 dni	
	norflurazon	30 dni	
	sethoxydim	5 dni	
	EPTC – S-etylo-dipropylotiokarbaminian	6 dni	
	DCPA – daktal	100 dni	
	pendimetalin	90 dni	
	glifosat	47 dni	
	paraquat	1000 dni	
	fenoxaprop-etyl	9 dni	
	oksyfluoren	35 dni	
	lactofen	3 dni	
	trifluralina	60 dni	