

1. WSTĘP I CEL BADAŃ

Określenie genezy węgla w wodach podziemnych strefy hipergenezy wymaga identyfikacji źródeł węgla, które oddziałują na wody podziemne. Zagadnienie to jest ciekawe i jednocześnie skomplikowane, ponieważ węgiel jest pierwiastkiem wszechobecnym w przyrodzie, gdzie podlega ciągłej wymianie pomiędzy litosferą, atmosferą, oceanem i biosferą. Wyjątkowość tego pierwiastka wynika z faktu, iż węgiel, zaraz po wodorze, helu i tlenie, jest najczęściej występującym pierwiastkiem we wszechświecie, posiada odmiany alotropowe i tworzy więcej związków niż inne pierwiastki chemiczne. Powszechnie znany jest w czystej postaci jako diament i grafit, a od niedawna (od 1985 r.) również jako fuleren. Występuje w postaci związków chemicznych nieorganicznych (np. węglany, węgliki, tlenki) oraz organicznych (białka, tłuszcze, cukry, węglowodory, alkohole, estry itp.). Największe ilości węgla nieorganicznego występują w skałach węglanowych (wapieniach i dolomitach) oraz w postaci dwutlenku węgla, natomiast znaczne ilości węgla organicznego znajdują się w paliwach kopalnych (gaz ziemny, ropa naftowa, torf, węgiel brunatny i kamienny).

Najprostszą, a zarazem dobrze znaną formą węgla organicznego jest metan, zawierający w swojej strukturze atom węgla i atomy wodoru. W warunkach naturalnych gaz ten powstaje w wyniku przekształcenia substancji organicznej w środowisku pozbawionym tlenu (np. Whiticar i in., 1986; Hornibrook i in., 2000a, b). Wydziela się w kopalniach węgla kamiennego, skąd zyskał nazwę gazu kopalnianego. Znajduje się również w strukturach bogatych w związki organiczne ordowicko-sylurskich łupków, określony mianem gazu z łupków. Tworzy złoża lub powstaje współcześnie w warunkach redukcyjnych, czego przykładem jest metan biogeniczny towarzyszący złożom torfów, w języku potocznym nazywany gazem błotnym. W obszarach torfowisk i podmokłości metan jest powszechnie występującym gazem, a strefa maksymalnej jego produkcji znajduje się kilka (lokalnie kilkanaście) centymetrów poniżej zwierciadła wody (Sundh i in., 1994; Clymo, Pearce, 1995). Dostęp tlenu lub związków chemicznych o właściwościach utleniających skutkuje powstawaniem dwutlenku węgla (Barker, Fritz, 1981; Valentine, 2002). Dwutlenek węgla występujący w formie gazowej w kontakcie z wodą ulega rozpzczeniu do wolnego dwutlenku węgla, jonu wodorowęglanowego i jonu węglanowego (w zależności od odczynu środowiska) (Fetter, 1994). Po osiągnięciu stanu przesylenia roztworu następuje wytrącanie faz mineralnych, np. kalcytu, syderytu lub innych minerałów węglanowych.

Metan może mieć także pochodzenie antropogeniczne. Jest składnikiem biogazu, potocznie nazywanego gazem wysypiskowym, który powstaje w wyniku oddziaływania szeregu czynników naturalnych na biomasę organiczną zdeponowaną w składowisku odpadów komunalnych. W zależności od naturalnych warunków, właściwości zdeponowanych odpadów oraz wieku składowiska, biogaz podczas fazy metanogenezy w znaczącej ilości zawiera gazowy metan i dwu-

tlenek węgla (np. Farquhar, Rovers, 1973; Rees, 1980; Bogner, Spokas, 1993; Walsh i in., 1993; Börjesson, Svensson, 1997; Boltze, de Freitas, 1997; Kjeldsen i in., 2002; Bogner, Matthews, 2003; Hedge i in., 2003). Powstały w środowisku metan może ulatniać się do atmosfery lub migrować w środowisku grunto-wodnym (Ward i in., 1996; Christophersen, Kjeldsen, 2000b, 2001; Nastev i in., 2001; Aelion i in., 2009), gdzie przy dostępności tlenu ulega utlenieniu (np. Whalen i in., 1990; Börjesson, Svensson, 1997; Chanton i in., 1999, 2008; Christophersen, Kjeldsen, 2000a; Börjesson i in., 2001, 2007; Christophersen i in., 2001; Grossman i in., 2002; Watzinger i in., 2005; Abichou i in., 2006; Mahieu i in., 2008; Rachor i in., 2011), a następnie rozpuszczeniu, analogicznie jak gaz powstający w torfowisku.

Zawartość związków węgla w wodach podziemnych w warunkach naturalnego i antropogenicznego występowania może być podobna. Analizując ilość rozpuszczonego węgla występującego w postaci nieorganicznej (DIC) i organicznej (DOC) nie ma możliwości określenia źródła jego pochodzenia. Sposobem umożliwiającym rozróżnienie pochodzenia węgla w wodach podziemnych jest interpretacja oparta na analizie składu izotopowego węgla ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) w wodach oraz składu izotopowego węgla pochodzącego z poszczególnych źródeł. Należy mieć na uwadze, że węgiel w wodach podziemnych ma zazwyczaj złożoną genezę i pochodzi jednocześnie z kilku źródeł. Oprócz wspomnianej genezy organicznej, węgiel stwierdzany w wodach podziemnych może pochodzić z rozpuszczania minerałów i skał węglanowych (bądź ich okruchów, w przypadku utworów sypkich), z rozpuszczania gazowego dwutlenku węgla dyfundującego z atmosfery lub pochodzącego z oddychania glebowego w zasięgu strefy korzeniowej oraz, w niewielkim stopniu, z infiltracji wód opadowych (np. Walsh i in., 1993; Wachniew, Różański, 1997; Aucour i in., 1999; Hellings i in., 2000; Lee, Krothe, 2001; Palmer i in., 2001; Zimnoch i in., 2004; Kortelainen, Karhu, 2006; Dobrzyński, 2008; Porowska, 2015a). Udział każdego ze źródeł w ogólnej puli węgla w wodach podziemnych oszacować można na podstawie analizy, której podstawą są oznaczenia ich składu izotopowego. Możliwość określenia genezy węgla w wodach podziemnych na podstawie oznaczeń izotopowych wynika z faktu znacznego zróżnicowania wartości $\delta^{13}\text{C}$ z poszczególnych źródeł. Osady węglanowe powstałe w środowisku słodkowodnym wykazują wartości $\delta^{13}\text{C}$ od -15 do $+1\text{‰}$, lecz zazwyczaj są one ujemne (Cerling, 1984; Clark, Fritz, 1997). Węglany pochodzące ze środowiska morskiego osiągną wartości $\delta^{13}\text{C}$ oscylujące wokół 0‰ (Fritz, Fontes (red.), 1986; Clark, Fritz, 1997). Atmosferyczny dwutlenek węgla wykazuje wartości $\delta^{13}\text{C}$ około -8‰ (Mook (red.), 2001), podczas gdy skład węgla rozpuszczonego w wodach opadowych osiąga od około $-9,1\text{‰}$ (przy odczynie około 5, gdy główną formą występowania węgla jest wolny CO_2) do około 0‰ (pH zbliżone do 7, gdy węgiel występuje w formie jonu wodorowęglanowego). Skład izotopowy węgla w dwutlenku węgla pochodzącym z oddychania korzeniowego osiąga wartość $\delta^{13}\text{C}$ około -23‰ (Fritz i in., 1985; Clark, Fritz, 1997). Na zbliżonym poziomie kształtuje się wartość $\delta^{13}\text{C}$ glebowego CO_2 . Z tego powodu węgiel pochodzący z obu źródeł często rozpatrywany jest wspólnie jako biogeniczny CO_2 . Przebieg biodegradacji w warunkach tlenowych powoduje, że $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ wykazuje wartości zbliżone do składu izoto-

powego substancji organicznej (Walsh i in., 1993; Bogner i in., 1996; Wimmer i in., 2013). W środowiskach beztlenowych, gdzie rozkład substancji organicznej następuje w wyniku metanogenezy (np. w składowisku odpadów), powstaje izotopowo lekki metan (o niskich, ujemnych wartościach; $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ wynosi od -65 do -47% ; Whiticar i in., 1986; Grossman i in., 1989; Coleman i in., 1993; Hackley i in., 1996; van Breukelen, 2003; North i in., 2004) i izotopowo ciężki dwutlenek węgla (o dodatnich wartościach $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ sięgających nawet $+20\%$; Hackley i in., 1996), co wynika ze znacznego frakcjonowania izotopowego podczas procesu metanogenezy (Baedeker, Cozzarelli, 1992). Rozpuszczanie izotopowo ciężkiego dwutlenku węgla sprawia, że skład izotopowy odcieków powstających w składowiskach odpadów charakteryzuje się wartościami dodatnimi, sięgającymi nawet $+38\%$ (Grossman, 1997). W wodach podziemnych wykazujących zanieczyszczenie odciekami stwierdzone są pośrednie wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ pomiędzy wodami znajdującymi poza strefą oddziaływania składowiska a odciekami. W zależności od ilościowego udziału węgla z poszczególnych źródeł, wody podziemne w warunkach naturalnych osiągają wartość $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ około -15% (Clark, Fritz, 1997), natomiast w strefie oddziaływania składowiska wartości te są wyższe, przekraczają nawet $+10\%$ (Cozzarelli i in., 2000, 2011; Grossman i in., 2002; van Breukelen, 2003).

Biorąc pod uwagę możliwość szczegółowego określenia wpływu substancji organicznej o różnej genezie (oraz innych źródeł węgla) na zawartość i skład izotopowy węgla w wodach podziemnych (i możliwość ilościowego oszacowania udziału poszczególnych źródeł), zaplanowano i wykonano badania na dwóch poligonach. Podstawą wyboru poligonów badawczych było występowanie (w podobnych warunkach klimatycznych i hydrogeologicznych) substancji organicznej różniącej się genezą. **Poligon Pożary**, który położony jest w zasięgu torfowiska, stanowi przykład oddziaływania substancji organicznej pochodzenia naturalnego na chemizm i skład izotopowy węgla w wodach podziemnych strefy hipergenezy. **Poligon Otwock** zlokalizowany jest w sąsiedztwie nieczynnego składowiska odpadów; prowadzone tam badania odzwierciedlają wpływ substancji organicznej pochodzenia antropogenicznego na zawartość i skład izotopowy węgla w wodach podziemnych płytkiego krążenia.

Podobne warunki geologiczne (utwory klastyczne w dolinie Wisły) i hydrogeologiczne (płytko występujące wody podziemne strefy hipergenezy) na badanych poligonach przyczyniły się do podobieństw pod względem ilościowym poszczególnych form węgla nieorganicznego w wodach podziemnych. Przy odczynie pH oscylującym wokół obojętnego, główną formą węgla był jon wodorowęglanowy, którego zawartość sięgała od kilkudziesięciu do kilkuset mg/dm^3 w wodach podziemnych na obu poligonach. Wolny dwutlenek węgla osiągał wartości znacznie niższe, sięgające od kilku do kilkunastu mg/dm^3 . Jednak w przypadku oznaczeń izotopowych węgla stwierdzono znaczące różnice. W Pożarach oraz w warunkach naturalnych w Otwocku wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ w wodach podziemnych były ujemne i mieściły się odpowiednio w zakresach od $-24,7$ do $-17,2\%$ i od $-20,7$ do $-12,4\%$, podczas gdy w strefie oddziaływania składowiska były one wyraźnie wyższe, lokalnie dodatnie, sięgały od $-10,9$ do $+3,6\%$. Stwierdzone zróżnicowanie składu izotopowego węgla stanowiło podstawę do dalszych badań zmierzających do identyfikacji

źródeł węgla i jego udziału w badanych wodach. W przypadku obu poligonów rozpatrywano dyfuzję dwutlenku węgla z atmosfery, rozkład substancji organicznej naturalnie nagromadzonej w utworach warstwy wodonośnej, rozpuszczanie (lub wytrącanie) minerałów węglanowych występujących w warstwie wodonośnej oraz biodegradację substancji organicznej pochodzenia antropogenicznego (zdeponowanej w składowisku jako odpad).

Celem badań było stworzenie procedur identyfikacji źródeł pochodzenia węgla pod kątem określenia jego genezy w wodach podziemnych strefy hiperogenezy w środowisku naturalnego i antropogenicznego występowania substancji organicznej oraz ilościowe oszacowanie udziału poszczególnych źródeł w składzie izotopowym węgla w wodach podziemnych tych środowisk hydrogeochemicznych. Istotne znaczenie poznawcze miała również ocena wpływu substancji organicznej naturalnego i antropogenicznego pochodzenia na zawartość i skład izotopowy węgla nieorganicznego w wodach podziemnych.

Nowym aspektem pracy jest zastosowanie metody Keelinga i modelu mieszania do określenia genezy węgla wraz z ilościowym oszacowaniem jego udziału z różnych źródeł, ze szczególnym uwzględnieniem faktu, że jednym z tych źródeł jest substancja organiczna, która powstała w wyniku antropogenicznego składowania odpadów komunalnych. Analizy parametrów fizykochemicznych wód podziemnych i składu litologicznego profilu skalnego, zastosowane do określenia genezy węgla w badanych środowiskach, mają charakter badań podstawowych, jednak wykorzystanie ich w przyjętej interpretacji razem z badaniami składu izotopowego węgla, a także z badaniami fazy gazowej w strefie aeracji i w składowisku, stwarza nowe możliwości poznawcze, które pozwalają nie tylko na określenie genezy węgla w wodach badanych poligonów, lecz służą również oszacowaniu ich ilościowego udziału w ogólnej puli węgla. Ma to z kolei duże znaczenie w zrozumieniu intensywności procesów hydrogeochemicznych w środowiskach występowania substancji organicznej.

Nowym ujęciem wykorzystanym w pracy jest zastosowanie modeli hydrochemicznych z użyciem oznaczeń izotopowych węgla do oceny zmiany składu izotopowego węgla podczas rozpuszczania węglanów w warstwie wodonośnej (na poligonie w Pożarach i w strefie poza zasięgiem oddziaływania składowiska w Otwocku) oraz do oceny zmiany składu izotopowego węgla podczas wytrącania się minerałów węglanowych oraz do oceny wielkości wzbogacenia izotopowego towarzyszącego temu procesowi (w zanieczyszczonej strefie w Otwocku). Modele te, łącznie z interpretacją wskaźników nasycenia względem minerałów węglanowych, pozwoliły na weryfikację udziału węglanów, jako jednego ze źródeł węgla w badanych wodach podziemnych.

Nowością stworzonej interpretacji opartej na oznaczeniach izotopowych węgla jest wykazanie możliwości zastosowania jej do celów praktycznych, na przykład do oceny lokalnych warunków krążenia wód podziemnych, do oceny aktywności składowiska odpadów oraz wyznaczenia zasięgu jego oddziaływania na wody podziemne.

Metoda bazująca na interpretacji wyników badań izotopowych węgla może być wykorzystana do wyznaczenia stref zanieczyszczonych nie tylko wokół składowisk odpadów, ale także innych ognisk zanieczyszczeń, powodujących zmiany w naturalnym składzie izotopowym węgla w wodach podziemnych.