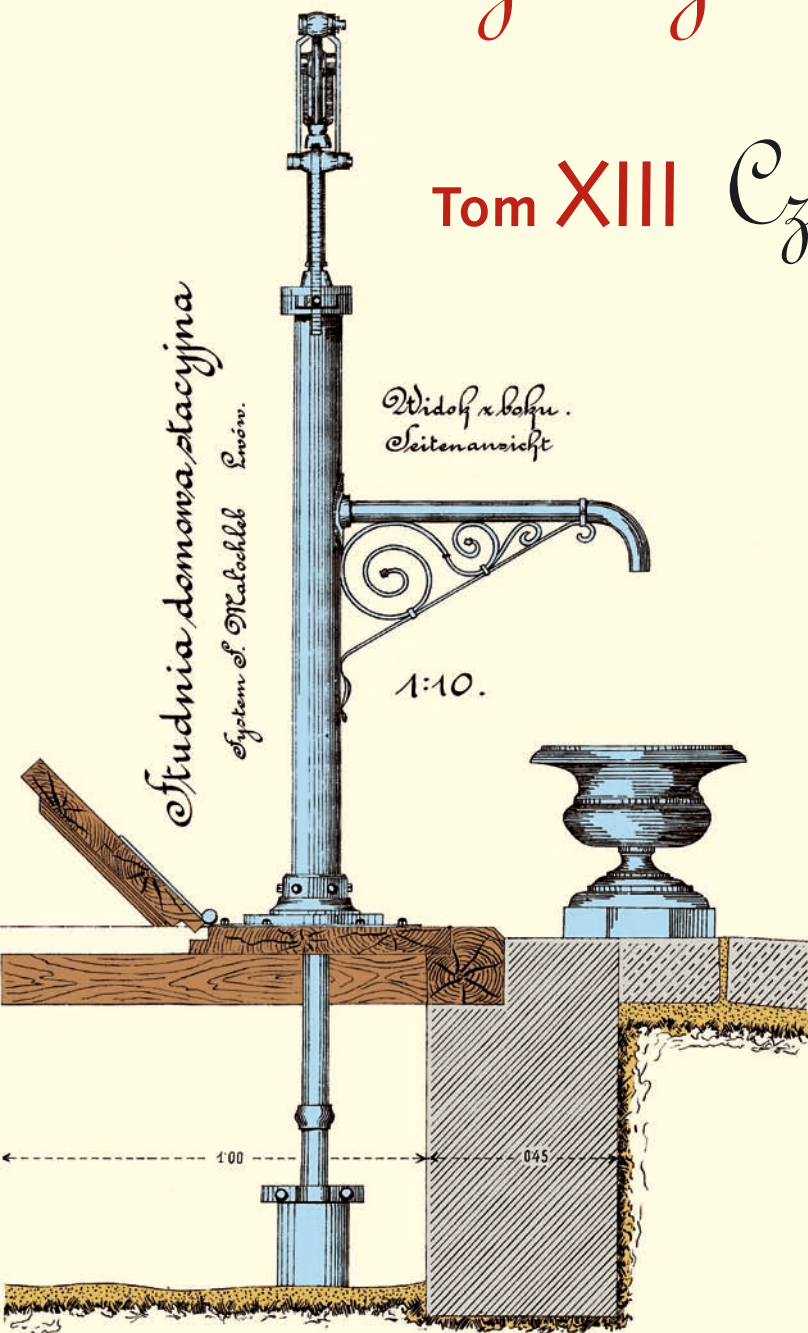


Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.



Copyright © Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2007



Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska
Wojciech Ciężkowski
Józef Górski
Andrzej Kowalczyk
Ewa Krogulec
Grzegorz Malina
Jerzy Małecki
Marek Marciniak
Jacek Motyka
Marek Nawalany
Jan Przybyłek
Andrzej Rózkowski
Andrzej Sadurski
Andrzej Szczepański
Stanisław Staško
Stanisław Witczak
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$: pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, www.pretext.com.pl

Druk: ROMA-POL, www.romapol.pl

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Marek Duliński, Marcin Kapusta,
Agnieszka Karpińska-Rzepa,
Kazimierz Różański, Stanisław Witczak

**Ewolucja składu izotopowego węgla ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$,
 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) rozpuszczonych węglanów w strefie
aeracji**

**Evolution of Carbon Isotope Composition ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$,
 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) of Dissolved Carbonates in Unsaturated Zone**

Słowa kluczowe

skład izotopowy węgla, strefa aeracji, glebowy CO_2

Key words

isotopic composition of carbon, unsaturated zone, soil CO_2

Abstract

The paper presents the results of a study aimed at better characterization of the processes controlling isotope evolution of the total dissolved inorganic carbon in pore waters and of CO_2 in the unsaturated zone. Strong seasonal fluctuations of pCO_2 extending down to the water table and well-defined, stable depth profile of $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$ have been found. Simple theoretical models (closed and open system) do not account for the observed carbon isotope variations in both pore waters and soil CO_2 . The experimental data suggests that reservoir of total dissolved inorganic carbon is gradually evolving towards closed-system conditions in the lower part of the phreatic zone.

1. Wprowadzenie

Metoda radiowęglowa datowania wód, oparta o promieniotwórczy izotop węgla ^{14}C ($T_{1/2}=5730$ lat), mimo iż wykorzystywana od szeregu lat w praktyce hydrologicznej, wciąż stwarza określone trudności interpretacyjne. Wynikają one z szeregu przyczyn (Clark, Fritz, 1997; Zuber i in., 2007), m.in. z trudności w określeniu tzw. początkowej aktywności węgla ^{14}C rozpuszczonych węglanów w wodzie podziemnej obszaru zasilania badanego zbiornika wód podziemnych.

W literaturze przedmiotu rozpowszechnione są dwa modele teoretyczne formowania się składu izotopowego węgla rozpuszczonych węglanów w procesie infiltracji wód gruntowych: model układu otwartego i model układu zamkniętego. Model układu otwartego zakłada ciągły kontakt infiltrującej wody z nieskończonym rezerwuarem glebowego dwutlenku węgla o stałych parametrach (ciśnienie parcjalne CO_2 , skład izotopowy węgla) i z fazą mineralną zawierającą węgiel (najczęściej CaCO_3). Model układu zamkniętego zakłada początkowy kontakt wody z nieskończonym rezerwuarem glebowego CO_2 , przy braku kontaktu z fazą mineralną zawierającą węgiel. Następnie kontakt z glebowym CO_2 zostaje zerwany a woda wchodzi w kontakt z fazą mineralną zawierającą węgiel i ustalają się nowe warunki równowagi chemicznej oraz izotopowej. Oba modele prowadzą do diametralnie różnych wartości aktywności początkowej węgla ^{14}C rozpuszczonych węglanów w warunkach równowagi: model układu otwartego przewiduje że zawartość radiowęglu w rozpuszczonych węglanach będzie nieznacznie wyższa od zawartości ^{14}C w glebowym CO_2 pozostającym w kontakcie z infiltrującą wodą, natomiast model układu zamkniętego przewiduje znaczną redukcję zawartości ^{14}C w rozpuszczonych węglanach w stosunku do rezerwuaru glebowego CO_2 , wynikającą z udziału fazy mineralnej pozbawionej ^{14}C (Clark, Fritz, 1997).

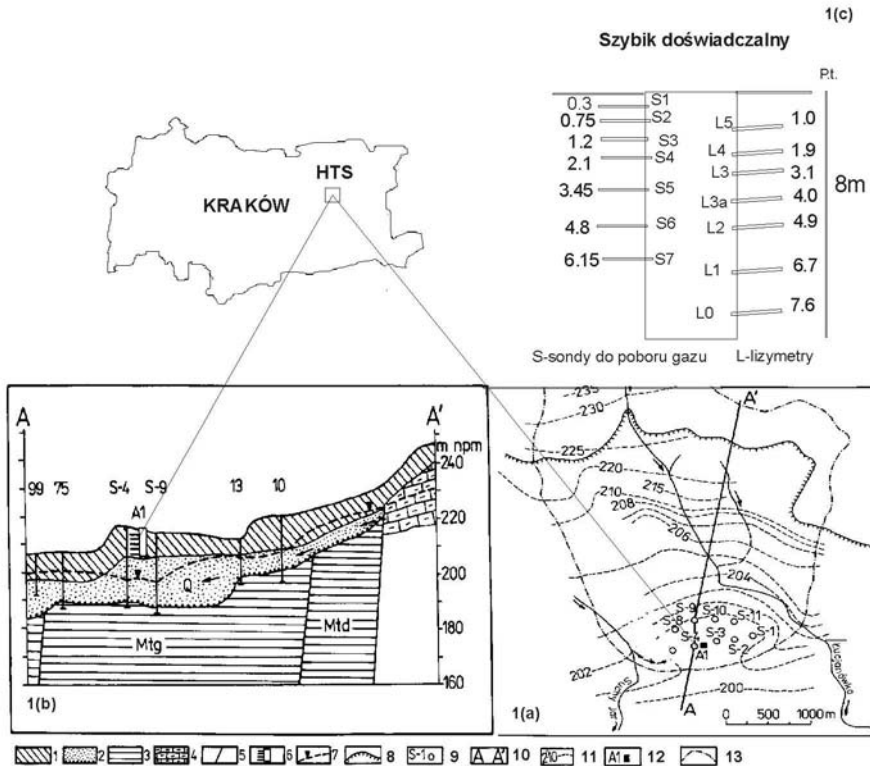
Mimo iż obydwa modele teoretyczne wykorzystywane są od szeregu lat przy interpretacji danych radiowęglowych uzyskiwanych dla wód podziemnych, brak jest w literaturze przedmiotu przykładów badań terenowych nakierowanych na rozpoznanie adekwatności wspomnianych modeli teoretycznych do opisu procesu formowania się składu izotopowego węgla wód infiltrujących w warunkach naturalnych. Niniejsza praca jest próbą wypełnienia tej luki.

2. Opis stanowiska badawczego

Badania procesu formowania się składu izotopowego węgla rozpuszczonych węglanów w obrębie profilu strefy aeracji prowadzone były na obszarze ujęcia wód podziemnych dla Huty Mittal Steel S.A., Kraków (HMS). Ujęcie wody zaopatruje HMS w wodę pitną eksploatowaną z czwartorzędowych utworów piaszczysto-żwirowych (rys. 1) należących do jednego z głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP 450) tego rejonu (Witczak, 2004).

Strefa aeracji zbiornika wód podziemnych zbudowana jest w przypowierzchniowej części z lessów o miąższości 9-12 m oraz z utworów piaszczysto-żwirowych położonych powyżej zwierciadła wody w rejonie ujęcia (rys. 1b). Prędkość przesączania przez lessy, wyznaczona z pomiaru prędkości przemieszczania się maksimum stężenia trytu pochodzącego

z próbnych eksplozji jądrowych w atmosferze oraz maksimum stężenia siarczanów pochodzenia antropogenicznego (emisje z pobliskiej huty), jak również z eksperymentów z wykorzystaniem sztucznego znacznika (jony Br⁻), mieści się w przedziale od ok. 30 cm/rok do ok. 90 cm/rok (Bury, 1995; Karpińska-Rzepa i in., 2005).



Rysunek 1. 1(a) — Lokalizacja szybika badawczego na tle zlewni ujęcia wody HTS; 1(b) — przekrój hydrogeologiczny A-A'; 1(c) — schemat rozmieszczenia sond w szybiku badawczym. Objaśnienia: 1 – lessy i utwory lessopodobne; 2 – utwory piaszczysto-żwirowe czwartorzędowej warstwy wodonośnej; 3 – izolujące utwory ilasto-pylaste trzeciorzędu; 4 – szczelinowo-porowe utwory margliste kredy górnej; 5 – uskoki; 6 – szybik badawczy; 7 – zwierciadło wód podziemnych; 8 – granica morfologiczna doliny Wisły; 9 – studnie eksploatacyjne HMS; 10 – linia przekroju geologicznego A – A'; 11 – rzędne zwierciadła wód podziemnych (m n.p.m.); 12 – lokalizacja szybika badawczego; 13 – obszar spływu wód podziemnych do ujęcia

Figure 1. 1(a) — Location of exploratory shaft within the HMS water supply catchment area; 1(b) — hydrogeological cross-section A-A'; 1(c) — arrangement of water and gas sampling tubes inside the exploratory shaft. Explanation: 1 – Pleistocene loesses; 2 – Pleistocene sands and gravels, 3 – impermeable rocks of the Miocene basement, 4 – porous-fissured Cretaceous marls; 5 – faults; 6 – large-diameter exploratory shaft; 7 – groundwater table, 8 – range of the Vistula river valley, 9 – exploitation wells, 10 – geological profile A-A', 11 – water-table contours, 12 – location of the exploratory shaft, 13 – well field capture zone

3. Metodyka badań

Badania ewolucji składu izotopowego węgla rozpuszczonych węglanów w roztworach porowych strefy aeracji realizowano w szybiku badawczym o głębokości ok. 8 m, obejmującym pełny profil lessów w rejonie centralnym ujęcia wody (rys. 1). Szybik o średnicy ok. 1 m wyposażony został w poziome sondy o średnicy 5 cm i długości 90 cm wykonane z PCV i zakończone końcówkami z filtrem ceramicznym o średnicy porów ok. 0.5 μm (Witczak, 2004). Próbkę roztworów porowych pobierano metodą podciśnieniową. Czas zbierania próbek wynosił od 1 do 3 miesięcy. W pobieranych próbkach roztworów porowych wykonywano na miejscu pomiary pH oraz zawartości rozpuszczonych węglanów. W laboratorium wykonywano analizy składu izotopowego węgla ($\delta^{13}\text{C}$ oraz zawartość radiowęglu). Dla scharakteryzowania rezerwuaru glebowego dwutlenku węgla w szybiku badawczym zainstalowano na kilku poziomach dodatkowe sondy stalowe o średnicy 1 cm umożliwiające pobór powietrza glebowego z którego wydzielano CO_2 do określenia pCO_2 oraz do dalszych badań izotopowych (rys. 1c).

Do oznaczenia składu izotopowego węgla w rozpuszczonych węglanach wydzielano ilościowo CO_2 z zakwaszonej próbki roztworu porowego o objętości 8 ml stosując metodykę podobną do opisanej w pracy Atekwany i Krishnamurthy'ego (1998), a następnie osuszony CO_2 poddawano analizie na zawartość ^{13}C za pomocą spektrometrii mas. Zawartość radiowęglu w wydzielonym CO_2 oznaczano metodą akceleratorowej spektrometrii mas (AMS). Oznaczenia ^{14}C wykonano w laboratorium radiowęglowym AMS Uniwersytetu Poznańskiego (www.radiocarbon.pl). Próby powietrza glebowego w ilości 3-7 dm^3 pobrane do specjalnych worków przewożono do laboratorium, gdzie dokonywano kriogenicznej separacji CO_2 . Na podstawie zmierzonej objętości próby powietrza i objętości wydzielonego CO_2 wyznaczano ciśnienie cząstkowe pCO_2 . Skład izotopów trwałych ($\delta^{13}\text{C}$) w wydzielonym CO_2 określano za pomocą spektrometrii mas a stężenie radiowęglu mierzono miniaturowymi licznikami proporcjonalnymi (Gorczyca, 2003). Skład izotopów trwałych węgla ($\delta^{13}\text{C}$) wyrażony jest w promilach względem międzynarodowo akceptowanego standardu V-PDB (Coplen, 1996), natomiast stężenie radiowęglu wyrażane jest w procentach węgla współczesnego (pmC), zgodnie z ogólnie przyjętą definicją tej wielkości (Stuiver, Polach, 1977).

W ramach niezależnego projektu badawczego realizowanego w 2004 roku (A. Karpińska-Rzepa – dane niepublikowane) próby roztworów porowych z różnych poziomów analizowane były również na zawartość składników głównych (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}) oraz na zawartość wybranych składników śladowych. Wykonywano także w laboratorium oznaczenia pH i przewodności elektrolitycznej właściwej.

Należy zwrócić uwagę, że pobrane próby roztworów porowych i próby powietrza glebowego reprezentują różne przestrzenie strefy aeracji. Przy średniej wielkości prób wód porowych na poziomie 250 cm^3 i średniej wilgotności profilu glebowego na poziomie 20%, obszar z którego pochodzi próbka można przybliżyć kulą o promieniu ok. 7 cm. Dla prób powietrza glebowego, przy objętości próby rzędu 5 dm^3 i porowatości powietrznej rzędu 5%, wielkość próbkowanej strefy aeracji można przybliżyć kulą o promieniu ok. 30 cm.

3. Wyniki badań

W okresie od czerwca 2005 do września 2006 przeprowadzono cztery kampanie próbkowania wód porowych i powietrza glebowego w szybiku badawczym: 8.06.2005, 19.12.2005, 1.08.2006 (tylko powietrze glebowe) oraz 13.09.2006. W tabeli 1 podsumowano wyniki pomiarów roztworów porowych a w tabeli 2 zamieszczono wyniki analiz powietrza glebowego. Wyniki analiz prób pobranych w okresie letnim (kampanie 8.06.2005, 1.08.2006 i 13.09.2006) przedstawiono w tabelach w postaci średnich wartości. Profile głębokościowe wybranych parametrów ($p\text{CO}_2$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$, $\delta^{13}\text{CO}_2$, pmC_{TDC}) dla profili letnich i profilu zimowego pokazano na rysunku 2.

Tabela 1. Profile głębokościowe mierzonych parametrów roztworów porowych
Table 1. Depth profiles of the measured parameters of the pore waters

Sonda Nr.	Głębokość (m p.p.t.)	pH ¹⁾	Temperatura ¹⁾ (°C)	HCO ₃ (mg/L)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$ ³⁾ (‰) _{V-PDB}	pmC _{TDC} ²⁾ (%)
<i>Warunki letnie:</i> średnie wartości parametrów z 2 kampanii pomiarowych (8.06.05 i 13.09.06)						
L-5	1,20	7,67	14,5	294	-15,6	103,4
L-4	2,13	7,50	14,1	287	-13,9	107,7
L-3	3,08	7,50	13,2	328	-13,3	106,1
L-3a	4,03	7,49	12,3	305	-12,1	105,1
L-2	4,88	7,41	12,1	282	-11,7	103,6
L-1	6,74	7,39	11,3	367	-10,1	101,2
L-0	7,65	7,39	11,3	252	-10,5	103,1
<i>Warunki zimowe:</i> wartości parametrów z kampanii pomiarowej 19.12.2005						
L-5	1,20	7,73	4,9	328	-14,9	n.m.
L-4	2,13	7,76	4,9	281	-13,3	n.m.
L-3	3,08	7,84	5,6	308	-13,1	n.m.
L-3a	4,03	7,74	4,8	409	-12,6	n.m.
L-2	4,88	7,68	6,5	296	-11,3	n.m.
L-1	6,74	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
L-0	7,65	7,73	5,9	256	-10,1	n.m.

n.m. – nie mierzono

1) temperatura i pH wody mierzone były *in situ* tylko w trakcie kampanii pomiarowej 13.09.2006

2) niepewność oznaczenia radiowęglu w rozpuszczonych węglanach wynosi między 0,3 a 0,4 pmC

3) niepewność oznaczenia $\delta^{13}\text{C}$ w rozpuszczonych węglanach wynosi ok. 0,2 ‰.

Tabela 2. Profile głębokościowe mierzonych parametrów glebowego CO₂
Table 2. Depth profiles of the measured parameters of soil CO₂

Sonda Nr.	Głębokość (m p.p.t.)	pCO ₂ (ppmv)	δ ¹³ C _{CO₂} ³⁾ (‰) _{V-PDB}	pmC _{CO₂} ²⁾ (%)
<i>Warunki letnie: średnie wartości parametrów z 3 kampanii pomiarowych (8.06.05, 01.08.2006 i 13.09.06)¹⁾</i>				
S-1	0,30	4884	-22,9	101,1
S-2	0,75	6125	-22,7	106,4
S-3	1,20	5012	-20,5	104,3
S-4	2,10	4999	-21,6	104,8
S-5	3,45	3697	-22,1	n.m.
S-6	4,80	4589	-21,6	n.m.
<i>Warunki zimowe: wartości parametrów z kampanii pomiarowej 19.12.2005</i>				
S-1	0,30	1057	-19,8	n.m.
S-2	0,75	500	-19,6	n.m.
S-3	1,20	584	-13,4	n.m.
S-4	2,10	886	-14,1	n.m.
S-5	3,45	869	—	n.m.
S-6	4,80	989	-14,1	n.m.

n.m. – nie mierzono

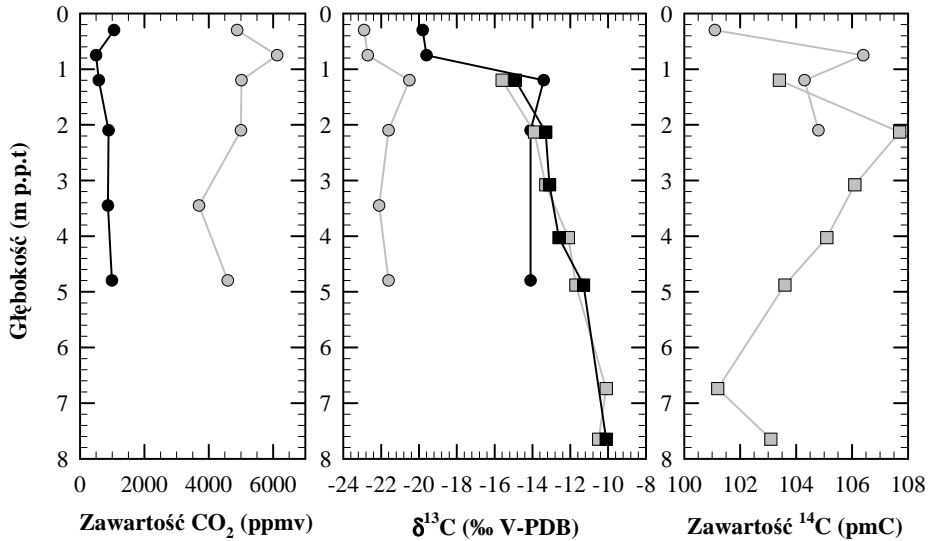
1) poziom S-4 nie był mierzony w kampanii 8.06.2006

2) niepewność oznaczenia radiowęglu w gazowym CO₂ wynosi między 1,3 a 1,7 pmC

3) niepewność oznaczenia δ¹³C w gazowym CO₂ wynosi ok. 0,1 ‰.

4. Dyskusja wyników

Dane przedstawione w tabelach 1 i 2 i pokazane na rysunku 2 wymagają bliższego omówienia. Roztwory porowe pobrane z różnych poziomów wykazują znaczne różnice temperatury dla warunków letnich i zimowych. Należy jednak pamiętać, że temperatura podana w tabelach 1 i 2 jest temperaturą wody zebranej w poszczególnych sondach i nie jest bezpośrednio związana z temperaturą *in situ* w badanym profilu strefy aeracji, ponieważ woda gromadzi się stopniowo w końcowej partii sondy, wystawionej na bezpośrednie działanie atmosfery w szybiku badawczym i stopniowo ogrzewa się bądź oziębia, w zależności od sezonu.



Rysunek 2. Profile głębokościowe stężenia glebowego dwutlenku węgla i mierzonych parametrów izotopowych w badanym profilu strefy aeracji. Objasnienia: symbole zaczernione: profil zimowy (19 grudnia 2005); symbole szare – średni profil letni; kółka – glebowy CO₂; kwadraty – całkowity rozpuszczony węgiel nieorganiczny

Figure 2. Depth profiles of soil CO₂ concentration and its isotopic parameters in the unsaturated zone. Explanation: black symbols – winter profile (December 19, 2005); gray symbols – average summer profile; circles – soil CO₂; squares – total dissolved inorganic carbon

Wartości pH wykazują nieco wyższe wartości dla warunków zimowych (między 0,2 a 0,3 jednostki), natomiast zawartość rozpuszczonych węglanów pozostaje w przybliżeniu stała, poza poziomem 1,2 m i 4,03 m gdzie zaobserwowano w warunkach zimowych wzrost stężenia HCO₃ o ok. 30%, podczas gdy niższe wartości pH w warunkach letnich mogą być konsekwencją znacznych ciśnień parcjalnych CO₂ w powietrzu glebowym pozostającym w kontakcie z roztworami porowymi, znacząco wyższe stężenia HCO₃ zarejestrowane na poziomie 1,2 m i 4,03 m są niezrozumiałe. Należy zauważyć, że sposób poboru wód porowych powoduje częściowe, niekontrolowane odgazowanie roztworu w rurze sondy, szczególnie w warunkach letnich, przy dużych ciśnieniach parcjalnych CO₂ w powietrzu glebowym, i wynikające z tego przesunięcie równowagi układu węglanowego w stosunku do warunków panujących *in situ* w strefie aeracji.

Skład izotopów trwałych węgla rozpuszczonych węglanów wykazuje dwie charakterystyczne cechy: (i) δ¹³C rośnie stopniowo z głębokością, od ok. -15 ‰ na głębokości 1,2 m do ok. -10 ‰ na głębokości 7,65 m, (ii) rozkład ten nie zmienia się z sezonem; różnice między warunkami letnimi i zimowymi na poszczególnych poziomach nie przekraczają 0,6 ‰.

Zawartość radiowęglu w rozpuszczonych węglanach była mierzona tylko w roztworach porowych pobranych we wrześniu 2006 roku. Zawartość radiowęglu pozostaje wysoka (powyżej 100 pmC) w całym badanym profilu, wykazując niewielkie maksimum na głębokości 2,13 m (107,7 pmC) i stopniowy spadek do wartości 101 – 103 pmC w dolnej części profilu (por. rys. 2).

Jak widać z tabeli 1 i 2 i z rysunku 2, stężenie CO₂ w powietrzu glebowym wykazuje silne wahania sezonowe. W miesiącach letnich osiąga ono w mierzonym profilu wartości rzędu kilku tysięcy ppmv, z niewielkim maksimum na poziomie 0,75 m i stosunkowo niewielkich zmianach stężenia z głębokością. Dla porównania, średnie stężenie CO₂ w atmosferze Krakowa w miesiącach letnich 2005 roku wyniosło ok. 380 ppmv (K. Różański – dane niepublikowane). $\delta^{13}\text{C}$ glebowego CO₂ w miesiącach letnich zmienia się od ok. -23‰ w górnej części profilu (do głębokości ok. 1 m) do ok. -21,5‰ w środkowej i dolnej części profilu, z niewielkim maksimum na głębokości 1,2 m. Wartości te są zgodne z oczekiwanymi wartościami $\delta^{13}\text{C}$ glebowego CO₂, przy założeniu składu izotopowego strumienia CO₂ pochodzącego z respiracji korzeniowej i rozkładu materii organicznej na poziomie od -27‰ do -25‰ (Atekwana, Krishnamurthy, 1998). Różnica między składem izotopowym strumienia CO₂ z respiracji korzeniowej i rozkładu materii organicznej w glebie a składem izotopowym CO₂ w profilu glebowym wynika z efektu frakcjonowania w procesie dyfuzji CO₂ z obszaru źródłowego do atmosfery i do zwierciadła wody. Zawartość radiowęglu w glebowym CO₂ (wykonano pomiary dla czterech górnych poziomów profilu) zmieniała się między 101,1 pmC i 106,4 pmC (poziomy 0,3 m i 0,75 m). Stężenie radiowęglu w atmosferycznym CO₂ rejestrowane w Krakowie w miesiącach letnich 2005 roku wyniosło ok. 104 pmC (T. Kuc - dane niepublikowane). Wynika stąd dominująca rola respiracji korzeniowej dla obserwowanych wartości stężenia i składu izotopowego glebowego CO₂ w przypowierzchniowej warstwie strefy aeracji.

W zimie, stężenie glebowego CO₂ w badanym profilu zmniejsza się drastycznie w stosunku do stężenia obserwowanego w lecie; mierzone wartości oscylują między 500 a 1000 ppmv. Zmierzone wartości $\delta^{13}\text{C}$ glebowego CO₂ są znacznie wyższe niż w lecie. Wynoszą one dla dwóch górnych poziomów ok. -19,7‰, a dla dolnej części profilu ok. -14‰. Stężenie radiowęglu nie było mierzone.

Zawyżone wartości $\delta^{13}\text{C}$ glebowego dwutlenku węgla zmierzone dla profilu zimowego wynikają najprawdopodobniej ze znacznego udziału w zebranych próbach gazu powietrza atmosferycznego z szybika pomiarowego. Powietrze mogło zostać zassane do pojemników przez nieszczelności wokół zainstalowanych sond metalowych powstałe skutek utrzymującej się niskiej temperatury powietrza w okresie kiedy były pobierane próby. Należy zauważyć że w okresie letnim, przy wysokich ciśnieniach parcjalnych CO₂ w powietrzu glebowym, ewentualne zanieczyszczenie prób powietrzem atmosferycznym z szybika będzie miało dużo mniejszy wpływ na mierzoną wartość $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$.

Jak wynika z rysunku 2, rozkład głębokościowy zawartości ¹³C w rozpuszczonych węglanach jest bardzo dobrze zdefiniowany, z wartościami $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$ dążącymi do ok. -10‰. Przy założeniu układu otwartego i pełnej równowagi chemicznej i izotopowej nie można uzyskać obserwowanych wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$ w dolnej części profilu. Sugeruje to, że

zastosowana metoda zbierania roztworów porowych w sondach zaopatrzonych w głowice ceramiczne najprawdopodobniej prowadzi do częściowego odgazowania roztworu wewnątrz sondy, co może skutkować w przypadku małych objętościowo prób roztworów (ok. 50 ml) przesunięciem składu izotopowego pozostałego w roztworze węgla nawet o ok. 2‰ w kierunku bardziej dodatnich wartości $\delta^{13}\text{C}$ (Duliński, 1988). Objętości zbieranych prób roztworów porowych wahały się między 80 a 350 ml. Uwzględniając objętość zastosowanych sond wydaje się jednak mało prawdopodobne, aby proces odgazowania mógł przesuwać skład izotopowy rozpuszczonych węglanów do obserwowanych wartości.

5. Podsumowanie

Z prezentowanych badań składu izotopowego węgla rozpuszczonych węglanów w roztworach porowych oraz zawartości i składu izotopowego glebowego dwutlenku węgla w strefie aeracji, wyłania się złożony obraz procesów kontrolujących obserwowane zmiany sezonowe i głębokościowe parametrów fizyko-chemicznych i izotopowych. Z uwagi na silne sezonowe zmiany ciśnienia parcjalnego CO_2 w strefie aeracji, roztwory porowe biorące udział w procesie infiltracji są poddawane częściowemu odgazowaniu w miesiącach zimowych i ponownemu nasycaniu dwutlenkiem węgla w miesiącach letnich. W badanym profilu strefy aeracji infiltrujące roztwory doświadczają ok. 20 takich cykli częściowej degazacji i nasycania dwutlenkiem węgla, zanim opuszczą strefę aeracji i staną się częścią wód podziemnych. Mimo iż procesy te powinny przebiegać w pobliżu stanu równowagi chemicznej i izotopowej, nie można całkowicie wykluczyć obecności efektów kinetycznych związanych z transportem netto węgla do i z roztworu.

W małej skali, mamy najprawdopodobniej do czynienia z lokalnym, czasowym przerywaniem kontaktu infiltrujących roztworów z glebowym CO_2 w przestrzeniach międzyziarnowych, co może prowadzić do lokalnego zamykania (i otwierania) układu węglanowego. Bez szczegółowych badań nie można stwierdzić jaki jest średni stosunek czasów przebywania roztworu w układzie zamkniętym i otwartym na danej głębokości. Nie wiadomo również czy w obrębie indywidualnych epizodów występowania bądź braku kontaktu pomiędzy infiltrującym roztworem i glebowym CO_2 w przestrzeniach międzyziarnowych, układ węglanowy ma szansę osiągnąć stan równowagi chemicznej i izotopowej.

Zmierzone wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$ rozpuszczonych węglanów w roztworach porowych w strefie aeracji wskazują na stopniowe "zamykanie" układu węglanowego w dolnej części badanego profilu. Zamykanie układu węglanowego powinno powodować ewolucję roztworu w kierunku wyższych wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$ w porównaniu z układem otwartym, co jest obserwowane w badanym profilu. Istotnym argumentem przemawiającym na korzyść hipotezy częściowego zamykania układu węglanowego jest obserwowany stopniowy spadek stężenia radiowęglu w rozpuszczonych węglanach w dolnej części badanego profilu, od ok. 107 pmC na głębokości 2 m do ok. 102 pmC na głębokości 7,5 m. Stopniowe zamykanie się układu węglanowego wynika ze zmniejszającej się z głębokością porowatości powietrznej strefy aeracji, dążącej do zera w pobliżu zwierciadła wody.

Niedoskonałości zastosowanych systemów opróbowania fazy ciekłej i gazowej w badanym profilu strefy aeracji uniemożliwiły pełną ilościową analizę ewolucji składu chemicznego i izotopowego roztworów porowych. Niemniej jednak, uzyskane rezultaty pozwoliły na znacznie głębszy wgląd w naturę procesów kontrolujących skład izotopowy węgla infiltrujących wód gruntowych niż miało to miejsce do tej pory.

Literatura

- Atekwa E.A., Krishnamurthy R.V., 1998: *Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}C$ of surface waters: application of a modified gas evolution technique*. J. Hydrology, 205, 265-278.
- Bury W., 1995: *Prognozowanie pionowej migracji zanieczyszczeń konserwatywnych przez utwory przepuszczalne i półprzepuszczalne przy wykorzystaniu znaczników naturalnych i sztucznych*. [w:] Współczesne Problemy Hydrogeologii, T. VII, cz.1. Wydawnictwo Profil, Kraków: 57-68.
- Clark J.D., Fritz P., 1997: *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, New York.
- Coplen T., 1996: *New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon and oxygen isotope-ratio data*. Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 3359-3360.
- Duliński M., 1988: *Skład izotopowy tlenu i wodoru w naciekach jaskiniowych datowanych metodą ^{230}Th / ^{234}U jako obraz zmian paleoklimatycznych na obszarach kontynentalnych*. Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.
- Gorczyca Z., 2003: *Badania zmienności składu izotopowego strumienia glebowego dwutlenku węgla do atmosfery na obszarze Polski południowej*. Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.
- Karpińska-Rzepa A., Różański K., Witczak S., Wójcik R., 2005: *Transport of anthropogenic pollutants through the unsaturated zone traced by isotope and chemical indicators: a case study from southern Poland*. Geophys. Res. Abstr., Vol.7, 09107.
- Stuiver M., Polach H., 1977: *Discussion: reporting of ^{14}C data*. Radiocarbon, 22(2), 355-363.
- Witczak S., 2004: *Metale śladowe oraz żelazo i glin w glebach, gruntach i wodach porowych strefy aeracji - zawartości naturalne, akumulacja, formy wiązania, migracja*. Raport końcowy z realizacji projektu KBN nr 9 9229 92 03, Kraków.
- Zuber A., Ciężkowski W., Różański K. (Ed.), 2007: *Metody Znacznikowe w Dokumentowaniu Wód Podziemnych – Poradnik Metodyczny*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej (w druku).

Praca została wykonana w ramach badań statutowych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (M.D. i K.R. – projekt nr 11.11.220.01; S.W. – projekt nr 11.11.140.139).