

Bronisław JANIEC

**Badania denudacji chemicznej metodą konduktometryczną**

Исследование химической денудации кондуктометрическим методом

Studies on Chemical Denudation by a Conductometric Method

WSTĘP

Woda opadowa w obiegu atmosferycznym nie jest chemicznie czysta (pyły, gazy). W wyniku reakcji zachodzących podczas kontaktu z minerałami zawartymi w skałach oraz materią organiczną ulega dalszym zanieczyszczeniom. W podziemnej fazie obiegu wody (układ: woda—środowisko skalne) osiągnięcie chemicznej równowagi — tzw. równowagi dynamicznej — jest szczególnie łatwe. Gdy reakcje odwracalne i wymiana wód zachodzą w takich układach powoli, woda może cechować się stałym stężeniem niektórych jonów nawet przez długi okres.

Niemal wszystkie substancje zanieczyszczające wody naturalne występują w nich w postaci jonów. Zawartość głównych jonów w wodach podziemnych jest wynikiem dysocjacji soli dość powszechnie występujących w środowisku skalnym: węglanów wapnia i magnezu, siarczanów wapnia i magnezu, chlorków sodu, potasu i innych.

Silnie dipolowy charakter cząsteczek wody nadaje jej właściwości bardzo dobrego rozpuszczalnika w stosunku do substancji jonowych. Wpływ wody na stopień dysocjacji jest bardzo istotny, gdyż wyjątkowo duża wartość przenikalności dielektrycznej (w temp. pokojowej wynosi ona około 80) zmniejsza w wydatnym stopniu (również około 80 razy) siłę przyciągania elektrostatycznego atomów w sieci krystalicznej. Wymienione wyżej sole mają wysoki stopień dysocjacji w roztworach wodnych<sup>1</sup> i określa się je roztworami mianem mocnych elektrolitów. Cechują

<sup>1</sup> W roztworach o stężeniu 0,1 mola, w zależności od rodzaju rozpuszczonej substancji, stopień dysocjacji jest wysoki i wynosi 50—80%. Naturalne wody freatyczne prawie nigdy nie zawierają tak dużych ilości rozpuszczonych substancji.

się one dobrym przewodnictwem elektrycznym, które w dalszej części pracy określać się będzie przez „przewodność”.

Zależność przewodności właściwej lub oporności wody od ilości zdysocjowanych w niej atomów (jonów) w roztworach wykorzystywana jest do określania mineralizacji całkowitej wód występujących w przyrodzie, a pośrednio do badań denudacji chemicznej. Denudacja ta znajduje się w sferze zainteresowań zarówno geomorfologicznych, jak i hydrologicznych. Prostota i sprawność tego typu badań konduktometrycznych sprawia, że metoda jest często stosowana (Pulina 1966, 1968, 1974, Buraczyński, Michalczyk 1973, Mącik, Wojtanowicz 1977, Michalczyk 1979, Michalczyk, Paszczyk 1980, Maruszczak i inni 1979, Janiec 1980b). Wartości całkowitej mineralizacji uzyskuje się poprzez stosowanie wzoru Doroszewskiego w różnych jego wersjach (Kolago 1961, Markowicz, Pulina 1970, 1979, Janiec 1980a). Uzyskane wyniki budzą niekiedy wątpliwości zarówno pod wpływem studiów dotyczących elektrochemii wód naturalnych (Hem 1961, 1970), jak i przewodnictwa elektrolitów w ogóle (podręczniki chemii fizycznej). Stosowanie do badań denudacji chemicznej metody konduktometrycznej jako szybkiej i taniej, lecz nie do końca sprawdzonej wymaga zatem przedyskutowania kilku ważnych problemów warunkujących dokładność uzyskiwanych wyników.

W niniejszej pracy zwrócono uwagę na pięć zagadnień związanych z metodyką tego typu badań. Dotyczą one: 1) metodycznej poprawności pomiarów przewodności wód pobranych z rzeki na kilka dni przed wykonaniem oznaczeń, 2) częstotliwości pomiarów w badaniach mineralizacji (i denudacji chemicznej) wód z odpływu podziemnego, 3) wymaganego natężenia badań zjawiska w wodach pochodzących ze spływu powierzchniowego i hipodermicznego, 4) potrzeby stosowania — przy określeniu przewodności właściwej — współczynników korektywnych, wynikających z prawa Debye'a—Hückela, 5) zastosowania odpowiedniej formuły do obliczenia mineralizacji całkowitej, która — obok wielkości bezwzględnej odpływu — jest podstawą do określenia ilościowego denudacji chemicznej w badanym przedziale czasu.

#### POBIERANIE PRÓBEK WÓD I OZNACZANIE ICH PRZEWODNOŚCI

Nie można z przyczyn technicznych wykonać pomiaru konduktancji bezpośrednio po pobraniu próby, jeśli badania wymagają kilkakrotnego w ciągu doby pobierania prób. Istnieje więc problem poprawności oznaczeń przewodności w wodach pobranych przez obserwatora na kilka dni przed wykonaniem badania.

Podjęto próbę wyjaśnienia zagadnienia poddając powtarzanym badaniom 50 próbek wody w czasie od 8 do 25 dni. Badane wody przechowywano w temperaturze 10—15°C w szczelnie zamkniętych naczyniach szklanych, które w drugim etapie doświadczenia (po upływie 7, 8 lub 11 dni) otwarto. Z ogólnej liczby badanych wód 23 próbki pochodziły z południowej części Wyżyny Lubelskiej, 18 próbek z południowej części Polesia Lubelskiego oraz 9 próbek z Pojezierza Olsztyńskiego. Pochodzenie wód jest różne: z kopanych studni gospodarskich, studni wierconych, ze źródeł, rzek, jezior, wiosennego spływu powierzchniowego, śniegu i deszczu. W niektórych próbach wody określono skład chemiczny. Przykładowo ilustruje to tab. 1. Zdecydowana większość badanych kondukto-

Tab. 1. Skład jonowy wód poddanych powtarzanym pomiarom przewodności  
Ionic composition of waters subjected to repeated measurements of conductivity

Miejscowość i region <sup>a</sup>	Rodzaj i nr próby <sup>b</sup>	pH	Oznaczenia jonowe /mval.dm <sup>-3</sup> /						Twardość ogólna /O/ lub węglanowa /W/ mval.dm <sup>-3</sup>	Przewodność właściwa w 10°C μS.cm <sup>-1</sup>
			Ca	Mg	Na+K	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl		
Wolica - Wyż. Lub.	R-11	7,7	3,96	0,94	0,33	4,80	0,30	0,13	4,90 /W/	345
Lute - Wyż. Lub.	Z-10	7,6	3,87	0,59	-	4,10	0,17	0,14	4,46 /W/	292
Dąbie - Wyż. Lub.	Z-50	7,8	3,78	0,63	0,86	4,41	0,33	0,56	4,41 /W/	350
Dąbie - Wyż. Lub.	S-51	7,9	3,74	0,53	0,29	4,38	0,15	0,17	4,27 /W/	294
Wola Korybut.-Pol.Lub.	S-27	7,4	18,76	3,07	6,69	8,08	7,68	13,82	21,80 /O/	2250
Wola Korybut.-Pol.Lub.	R-47	8,3	nb.	nb.	nb.	6,30	0,48	0,67	6,80 /O/	552
Janowica - Pol. Lub.	R-48	8,3	nb.	nb.	nb.	5,50	0,46	0,59	6,80 /O/	439
Pasym - Pojez. Olszt.	J-33	8,0	2,90	0,30	-	3,20	nb.	0,51	3,20 /W/	241

\* Nazwy regionów geograficznych oznaczono: Wyż. Lub. — Wyżyna Lubelska, Pol. Lub. — Polesie Lubelskie, ściślej Obniżenie Dorohuckie na Pojezierzu Łęczyno-Włodawskim, Pojez. Olszt. — Pojezierze Olsztyńskie.

Symbols of geographic regions: Wyż. Lub. — Lublin Upland, Pol. Lub. — Polesie Lubelskie, more precisely — Dorohusk Basin in the Łęczna-Włodawa Lakeland, Pojez. Olszt. — Olsztyn Lakeland.

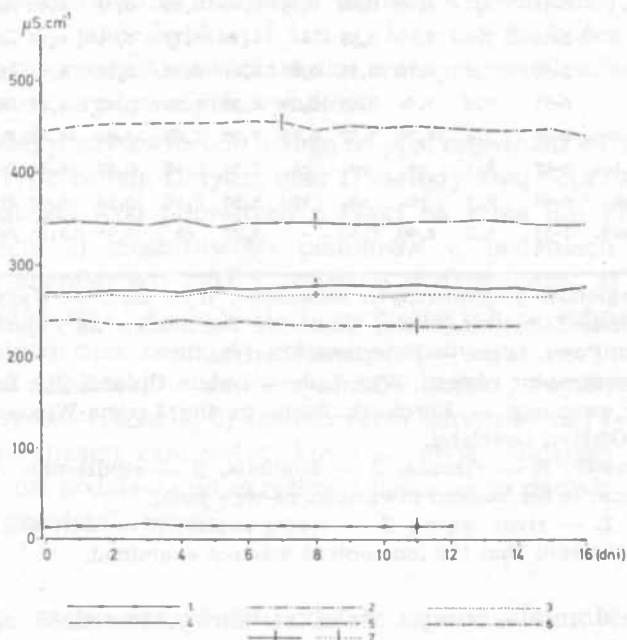
\*\* Rodzaj wody: R — rzeczna, Z — źródłana, S — studzienna, J — jeziorna. Symbol nb oznacza, że nie badano zawartości danego jonu.

Water type: R — river water, Z — spring water, S — well water, J — lake water. Symbol nb means that the ion content was not examined.

metrycznie wód miała odczyn słabo zasadowy, twardość ogólną 3,0—8,0 mval·dm<sup>-3</sup>, przewodność w granicach 260—630 μS·cm<sup>-1</sup> (t<sub>0</sub>=10°C) i odpowiadającą temu przedziałowi przewodności mineralizację całkowitą rzędu 300—770 mg·dm<sup>-3</sup>. Warto wspomnieć, że mineralizacja wód płynących w rzekach Wyżyny Lubelskiej w przeważającej części roku wynosi 350—450 mg·dm<sup>-3</sup>, zaś w Mogielnicy i Świnie w południowej części Polesia Lubelskiego w granicach 450—550 mg·dm<sup>-3</sup>.

Tak rozpoznane wody zostały poddane powtarzanym pomiarom przewodności właściwej. Z przeprowadzonych badań wynika, że równowagi chemiczne tych roztworów były dość trwałe, a ewentualne wytrącenia niewielkie. Notowania zmian przewodności nie były jednokierunkowe i najczęściej mieściły się w granicach dokładności odpowiednich podzakresów konduktometru (MP-2). Jako ciekawostkę można odnotować fakt, że woda przetrzymywana w chłodziarce (próba nr 50) przez okres 309 dni wykazała niższą przewodność właściwą o 6,9% i zmianę odczynu  $pH$  z 7,8 na 8,1.

Z przeprowadzonych eksperymentów wynika, że pobieranie wód do badań denudacji chemicznej 7—14 dni przed pomiarem przewodności jest dopuszczalne bez ryzyka popełnienia większego błędu. Ilustruje to ryc. 1, na której przedstawiono wyniki powtarzanych pomiarów przewodności kilku wybranych prób wody w różnych odstępach czasu liczonego od daty zebrania tych prób.



Ryc. 1. Zmiany przewodności efektywnej ( $k$ ) wód w czasie ( $t_0=10^\circ\text{C}$ ); 1 — deszczówka, 2 — jezioro Kalwa, 3 — Lutyńska, 4 — Por, 5 — Sanna, 6 — Świnka, 7 — początek badań z próbkami otwartymi

Changes of an effective conductance ( $k$ ) of waters ( $t_0=10^\circ\text{C}$ ); 1 — rain-water, 2 — Kalwa Lake, 3 — Lutyńska, 4 — Por, 5 — Sanna, 6 — Świnka, 7 — beginning of examination with open samples

## BADANIA WÓD Z ODPLYWU PODZIEMNEGO

Odływ podziemny w cieku tworzą wody pochodzące z zasilania punktowego (głównie ze źródeł) lub liniowego w strefach przecięcia powierzchni topograficznej ze zwierciadłem wód podziemnych. Wody tego typu muszą znajdować się uprzednio w fazie obiegu podziemnego. „Mineralizują” się one w ponad 50% już po upływie pierwszej doby kontaktu ze środowiskiem skalnym, co zostało stwierdzone eksperymentalnie<sup>2</sup> (Janiec 1980b). Przyjmuje się, że poza obszarami górskimi i silnie skrasowiałymi obieg wody w fazie podziemnej mierzony jest w tygodniach, a nawet w miesiącach, co w pełni wystarcza do nasycenia wód węglanami. Uwzględniając ten fakt oraz warunki hydrogeologiczne należy sądzić, że poziom zmineralizowania wód pochodzących z odpływu podziemnego w określonych ciekach winien być bardzo mało zmienny w ciągu roku (nie uwzględnia się tu wpływów antropogennych).

Potwierdzeniem takiego przypuszczenia są powtarzane pomiary mineralizacji dużych źródeł w strefie SW krawędzi Wyżyny Lubelskiej, które mają zasadniczy wpływ na reżim hydrologiczny płynących tam rzek, a zwłaszcza na składową odpływu podziemnego. Stwierdzono, że względna zmienność mineralizacji wód w źródłach Branwi ( $Q$  — ok.  $70 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), w Janowie Lubelskim ( $Q$  —  $80 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), w Wierchowiskach ( $Q$  — ok.  $120 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), w Potoku Stanach ( $Q$  —  $35 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) i Łychowie ( $Q$  — ok.  $50 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) wynosiła w całym roku hydrologicznym 1977 od 4,78% do 5,60%.

Równocześnie z pomiarami źródeł prowadzono kontrolne badania mineralizacji wód w ciekach odprowadzających wody źródlane. Wykonywano je w profilach zamykających wyżynne odcinki zlewni Branwi, Białej, Stnianki, Sanny i Karasiówki. Mineralizacja całkowita tych wód w okresach podziemnego zasilania rzek była równa lub wyższa od średnich ważonych wartości mineralizacji wód źródłanych zasilających poszczególne cieki zaledwie o 10—30  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (tj. 3,0—8,0%). Przypuszczalnie jest to wywołane dopływami wód aluwialnych, okresowo zanieczyszczanymi działalnością ludzką.

Wnioski te zostały potwierdzone innymi czteromiesięcznymi badaniami składu chemicznego wód dużych źródeł i wód Sanny zasilanej przez te wypływy powyżej Modliborzyc. W wyniku ośmiu serii analiz wykonanych w okresie od lipca do października 1981 r. stwierdzono, że twardość węglanowa wód w profilu zamykającym zlewnię Sanny (Kol. Wo-

<sup>2</sup> Nieopublikowane wyniki badań autora dotyczące rozpuszczalności lessów i utworów lessopodobnych pozwalają przypuszczać, że w ciągu pierwszej doby wody „mineralizują” się w tych skałach od >60% (w lessach węglanowych) do >75% (w lessach odwapnionych).



związku ilościowego między tymi wielkościami. Natomiast istotne znaczenie we wzroście przewodności wód roztopowych należy przypisać procesom rozmarzania powierzchni gruntu, po której spływają wody. W r. 1979 obydwie zjawiska przebiegały synchronicznie począwszy od 20—21 marca. Zjawiska te zostały stwierdzone dzięki pobieżnej obserwacji występowania zmarzliny na obszarze badanej zlewni (sondy) oraz wzrostem przewodności wód w ciekach okresowych (tab. 2).

Względnie duże objętości wody roztopowej lub deszczowej dopływające do cieków stałych powodują radykalne zmiany ich cech fizykochemicznych, w tym również przewodności. Zdaniem W a y l e n a (1979) większość substancji rozpuszczonych jest wyraźnie rozcieńczona gwałtownie wzrastającym spływem, a wszelkie zależności są typu log—log lub semi—log. Pewnym potwierdzeniem takiego stanowiska są wyniki badań wód Lutynki w marcu 1979 r., kiedy zarejestrowane zmiany przewodności właściwej dochodziły do 400% przy miesięcznym współczynniku nieregularności przepływu przekraczającym 30. Dla porównania z obszarami sąsiednimi podano w tab. 2 zróżnicowanie przewodności w czasie w niektórych ciekach SW części Wyżyny Lubelskiej przy różnym natężeniu spływu powierzchniowego.

Z przeprowadzonych badań na Lutynce (20 pomiarów w ciągu miesiąca) i innych małych rzekach wynika, że w okresach wezbrań w zależności od ich przebiegu istnieje konieczność codziennego (lub kilkakrotnego w ciągu doby) pobierania prób wody do badań denudacji chemicznej opisywaną metodą.

#### WSPÓŁCZYNNIKI AKTYWNOŚCI

We wstępie podano, że dysocjujące sole, które powodują w głównej mierze zmineralizowanie wód występujących w przyrodzie, są mocnymi elektrolitami. Ma to duże znaczenie w elektrochemii, gdyż w stężeniach, w jakich sole mogą występować w wodach naturalnych (w zasadzie znacznie poniżej  $0,01 \text{ mola} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), nie ma substratów nieprzereagowanych (atomów niezdisocjowanych). Jony występujące w wodzie (ze względu na ładunki elektryczne) ulegają elektrostatycznemu odpychaniu lub przyciąganiu. W konsekwencji w badaniach przewodnictwa elektrycznego roztworów obserwuje się efekt, jak gdyby dysocjacja była tylko częściowa. W miarę rozcieńczenia roztworu zwiększa się odległość między jonami, a mierzony stopień dysocjacji jest coraz bliższy jedności. Opisane zjawisko jest najogólniej pojętą treścią teorii mocnych elektrolitów Debye'a i Hückela (opartej na tzw. modelu chmury jonowej), dotyczącej w głównej mierze aktywności tych elektrolitów.

Praktyczne znaczenie tego prawa w konduktometrii sprowadza się do

możliwości określenia rzeczywistego stężenia jonów w wodzie, gwarantującego poprawność metodyczną badań denudacji chemicznej metodą przewodnościową. Badania takie mogą być prowadzone tylko w ciekach o naturalnym składzie chemicznym wód, a „średni” skład jonowy tych roztworów musi być badającemu znany.

Na obszarze SW części Wyżyny Lubelskiej, gdzie prowadzono tego typu badania (Janiec 1980b), skład chemiczny wód jest następujący: wśród anionów jon  $\text{HCO}_3^-$  stanowi ponad 90%, chlorki i siarczany łącznie mniej niż 10%, kationy są zdominowane przez wapń w ponad 80%, a pozostałe makroelementy to  $\text{Mg}^{2+}$  (ok. 10%) oraz  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  (ok. 7%). Studia hydrogeologiczne na Roztoczu Zachodnim prowadzone przez Malinowskiego (1974), jak również badania rekonesansowe składu jonowego wód Wieprza i jego dopływów: Giełczwi, Łopy, Siennicy, Wojsławki, Wolicy, Mogielnicy i Świnki prowadzone przez autora w r. 1981 potwierdzają powszechność występowania w tym obszarze wód rzecznych o prostym składzie chemicznym: wodorowęglanowo-wapniowych. Na marginesie tych rozważań warto wspomnieć, że wody rzeczne całej Europy zdominowane są również przez jony  $\text{HCO}_3^-$  (>71% sumy anionów) i  $\text{Ca}^{2+}$  (>65% sumy kationów) — A u r a d a 1982.

Znajomość składu jonowego wód umożliwia określenie siły jonowej roztworu (I) i współczynników aktywności ( $\gamma_{\pm}$ ) obrazujących efektywne stężenie elektrolitu (jego aktywności). Pojęcie siły jonowej roztworu zostało zdefiniowane przez Lewisa i Randalla (1916) przy pomocy równania:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (1)$$

w którym  $c_i$  oraz  $z_i$  oznaczają stężenie i wartościowość  $i$ -tego jonu ( $i$ ). Wartość I jest rzeczywistą miarą oddziaływania jonów badanego elektrolitu z pozostałymi jonami roztworu.

Debye i Hückel określili średni współczynnik aktywności  $\gamma_{\pm}$  elektrolitu dysocjującego na jony o wartościowościach  $z_+$  i  $z_-$  równaniem:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} \quad (2)$$

Symbole A i B są wartościami stałymi i wynoszą dla temperatury  $10^\circ\text{C}$  odpowiednio 0,4961 i 3,258 (Barnes 1964, Koryta, Dvořák, Boháčková 1980), natomiast  $a$  równa się w przybliżeniu sumie promieni jonowych, czyli odległości, na którą mogą się zbliżyć środki innych jonów do jonu centralnego. W przypadku jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  wartość  $a$  — z uwzględnieniem powłoki solwatacyjnej jonu — wynosi  $\approx 1,1$  nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ).

Efektywne promienie jonów najczęściej występujących w wodach naturalnych wynoszą (w nm wg Conwaya, za Korytą, Dvořakiem i Boháčkovą 1980) w grupie kationów:  $\text{Ca}^{2+}$  — 0,6,  $\text{Mg}^{2+}$  — 0,8,  $\text{K}^+$  — 0,3,  $\text{Na}^+$  — 0,45,  $\text{H}^+$  — 0,9 nm, a w grupie anionów:  $\text{Cl}^-$  — 0,3,



Tab. 3. Wartości stałych A i B dla roztworów wodnych o różnych temperaturach (przy sile jonowej wyrażonej w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  i średnicy jonów w nm)  
 Values of the constants A and B water solutions in various (at ionic force expressed in  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  and ion diameters in nm)

t, °C	A	B
0	0,4884	3,241
5	0,4920	3,249
10	0,4961	3,258
15	0,5003	3,267
18	0,5029	3,273
20	0,5047	3,277
25	0,5092	3,287

Według Koryta, Dvořák, Boháčkova 1980.

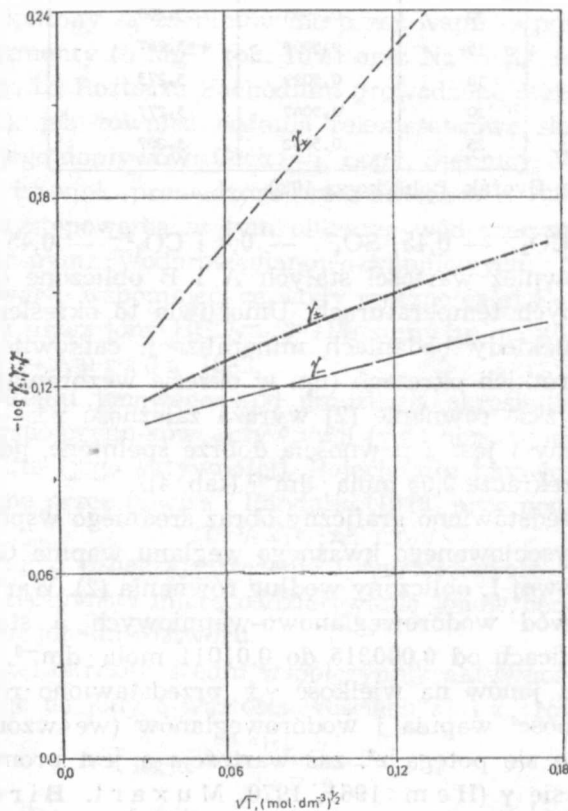
$\text{OH}^-$  — 0,35,  $\text{HCO}_3^-$  — 0,45,  $\text{SO}_4^{2-}$  — 0,4 i  $\text{CO}_3^{2-}$  — 0,45 nm. W tab. 3 zamieszczono również wartości stałych A i B obliczone dla roztworów wodnych o różnych temperaturach. Umożliwia to określenie  $\gamma_{\pm}$  w podejmowanych niekiedy badaniach mineralizacji całkowitej i denudacji chemicznej w krótkich okresach (np. w okresie wezbrania). Należy podkreślić, że powyższe równanie (2) wyraża zależność  $\gamma_{\pm}$  — I w sposób możliwie dokładny i jest z pewnością dobrze spełnione, gdy siła jonowa roztworu nie przekracza 0,05 mola  $\cdot \text{dm}^{-3}$  (tab. 4).

Na ryc. 2 przedstawiono graficzny obraz średniego współczynnika aktywności dla zdysocjowanego kwaśnego węgla wapnia  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  jako funkcję siły jonowej I, obliczony według równania (2). Wartość ta została określona dla wód wodorowęglanowo-wapniowych o stężeniach  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  w granicach od 0,000315 do 0,01011 mola  $\cdot \text{dm}^{-3}$ . Dla ukazania wpływu obydwu jonów na wielkość  $\gamma_{\pm}$  przedstawiono również współczynniki aktywności wapnia i wodorowęglanów (we wzorze 2) iloczyn  $|z_+ \cdot z_-|$  zastępuje się potęgą  $z^2$ , zaś wartością a jest promień jonu, dla którego określa się  $\gamma$  (Hem 1961, 1970, Muxart, Birot 1977).

Poza głównymi jonami ( $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$ ) w wodach rzecznych występują podrzędnie również i inne, które dodatkowo zwiększają wartość siły jonowej I, a obniżają średnie współczynniki aktywności. Przeliczono zatem pozostałe jony „na wapń i wodorowęglany”, co stworzyło możliwość zastosowania do obliczeń równania Debye'a—Hückela (wzór 2). Za podstawę przeliczeń przyjęto nie stosunki molowe, ale takie ilości  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$ , które równoważą odpowiednio siłę jonową I kationów ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  +  $\text{K}^+$ ) i anionów ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Zmiany takie można dokonać bezpośrednio posługując się nomogramem Hema (1970) lub stosując formułę Lewisa i Randall'a (wzór 1). Po przeliczeniu przyjęto, że w wodzie dysocjował tylko kwaśny węgiel w myśl reakcji:



Obliczone kontrolnie wartości siły jonowej z uwzględnieniem wszystkich jonów oznaczonych analitycznie i wyłącznie dwu (uzyskanych z przeliczeń) są sobie równe, a ponadto powstała możliwość obliczenia średnich współczynników aktywności (wzór 2) badanych roztworów<sup>3</sup>.



Ryc. 2. Średni racjonalny współczynnik aktywności  $\gamma_{\pm}$   $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  oraz współczynniki aktywności  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\gamma_{+}$ ) i  $\text{HCO}_3^{-}$  ( $\gamma_{-}$ ) jako funkcje siły jonowej  $I$  ( $t_0=10^{\circ}\text{C}$ )  
Mean rational coefficient of activity  $\gamma_{\pm}$   $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  and coefficients of activity of  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\gamma_{+}$ ) and  $\text{HCO}_3^{-}$  ( $\gamma_{-}$ ) as functions of ionic force  $I$  ( $t_0=10^{\circ}\text{C}$ )

<sup>3</sup> Postępowanie takie jest oczywistym uproszczeniem. Mamy tu bowiem do czynienia z mieszaniną mocnych elektrolitów. W dokładnych obliczeniach należałoby zastosować metodę wprowadzoną przez Guggenheima i rozwiniętą później m. in. przez Harneda (tzw. reguła Harneda). Jednak do tego typu badań nie wydaje się to konieczne. Zainteresowanych bliżej tym problemem odsyłam do podręczników: J. Koryta i in. *Elektrochemia* PWN, 1980, Harned H. S., Owen B. B., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, New York 1950.

Tab. 4. Parametry aktywności wód naturalnych wodorowęglanowo-wapniowych przy określonych stężeniach  $c$  (do 0,01 mola  $\cdot$  dm $^{-3}$ )  
 Parameters of activity of natural bicarbonate-calcic waters at definite concentrations  $c$  (to 0,01 mol  $\cdot$  dm $^{-3}$ )

Stężenie molowe roztworu $c$ /mol.dm $^{-3}$ /	Srednie stężenie elektrolitu $c_{\pm}^*$	Sila jonowa roztworu $I$ /mol.dm $^{-3}$ /	Sredni współczynnik aktywności w $t=10^0$ $\gamma_{\pm}$	Srednia aktywność w $t=10^0$ $a_{\pm} = c_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$	Przewidywana przewodność efektywna $\kappa$ / $\mu$ S.cm $^{-1}$ /	Wartość $C_{Ti}$ /mg.dm $^{-3}$ /
0,010110	0,01605	0,03033	0,7753	0,01251	1169-1193	346
0,009478	0,01505	0,02843	0,7865	0,01219	1105-1127	323
0,008847	0,01404	0,02657	0,7906	0,01110	1038-1059	300
0,008216	0,01304	0,02465	0,7949	0,01007	973-993	280
0,007585	0,01204	0,02276	0,7995	0,00963	906-924	257
0,006951	0,01103	0,02085	0,8046	0,00887	837-857	235
0,006320	0,01003	0,01896	0,8101	0,00813	769-785	212
0,006004	0,00953	0,01801	0,8130	0,00775	736-750	201
0,005588	0,00903	0,01706	0,8161	0,00737	701-715	190
0,005372	0,00853	0,01611	0,8193	0,00699	665-679	179
0,005057	0,00803	0,01517	0,8227	0,00661	630-642	167
0,004739	0,00752	0,01421	0,8263	0,00621	594-606	156
0,004580	0,00727	0,01373	0,8282	0,00602	575-588	150
0,004421	0,00702	0,01326	0,8301	0,00583	557-569	145
0,004263	0,00677	0,01278	0,8321	0,00563	539-550	140
0,004105	0,00652	0,01231	0,8341	0,00544	522-532	135
0,003947	0,00627	0,01184	0,8362	0,00524	503-513	129
0,003790	0,00602	0,01137	0,8384	0,00505	485-495	123
0,003632	0,00577	0,01090	0,8401	0,00485	466-476	118
0,003474	0,00551	0,01042	0,8430	0,00464	447-457	112
0,003316	0,00526	0,009947	0,8455	0,00445	429-437	107
0,003158	0,00501	0,009474	0,8480	0,00425	410-418	101
0,003000	0,00476	0,009001	0,8507	0,00405	391-399	95
0,002842	0,00451	0,008527	0,8534	0,00385	373-380	89
0,002684	0,00426	0,008054	0,8563	0,00365	353-361	84
0,002527	0,00401	0,007581	0,8593	0,00345	334-340	79
0,002369	0,00376	0,007105	0,8625	0,00324	315-321	73
0,002210	0,00351	0,006630	0,8659	0,00304	295-301	67
0,002051	0,00326	0,006154	0,8695	0,00283	275-281	62
0,001893	0,00301	0,005679	0,8732	0,00263	255-261	56
0,001735	0,00275	0,005205	0,8773	0,00241	235-239	50
0,001577	0,00250	0,004732	0,8815	0,00220	215-219	46
0,001419	0,00225	0,004259	0,8862	0,00199	195-199	39
0,001262	0,00200	0,003786	0,8912	0,00178	174-178	34
0,001198	0,00190	0,003594	0,8934	0,00170	166-170	32
0,001135	0,00180	0,003405	0,8956	0,00161	157-161	30
0,001073	0,00170	0,003219	0,8979	0,00153	149-153	27
0,001010	0,00160	0,003030	0,9003	0,00144	141-144	25
0,000946	0,00150	0,002838	0,9029	0,00135	132-135	23
0,000883	0,00140	0,002649	0,9055	0,00127	125-127	21
0,000822	0,00130	0,002466	0,9082	0,00118	116-118	19
0,000759	0,00120	0,002277	0,9111	0,00109	107-109	16
0,000694	0,00110	0,002082	0,9143	0,00101	99-101	15
0,000631	0,00100	0,001893	0,9176	0,00094	90-92	13
0,000315	0,00050	0,000945	0,9387	0,000469	47-48	1

\* Średnie stężenie elektrolitu (jonów w wodzie) jest średnią geometryczną stężenia  $Ca^{2+}$  i  $HCO_3^-$ . Wartość ta została określona wzorem  $c_{\pm} = c(x^x \cdot y^y)^{1/v}$ , gdzie  $c$  — stężenie molowe,  $x, y$  — jony,  $v = x + y$ .

Mean concentration of an electrolyte (ions in water) is the mean geometrical value of a concentration of  $Ca^{2+}$  and  $HCO_3^-$ . This value was defined by the formula:  $c_{\pm} = c(x^x \cdot y^y)^{1/v}$ , in which  $c$  — molar concentration,  $x, y$  — ions,  $v = x + y$ .

W tab. 4 określono dla odpowiednich stężeń molowych wapnia i równoważnych wodorowęglanów wartości siły jonowej ( $I$ ), średnich współczynników aktywności ( $\gamma \pm$ ), średnich aktywności ( $a \pm$ ) i odpowiadające poszczególnym aktywnościom przewodności efektywne (zaniżone —  $k$ ). Obliczenia wykonano dla szerokiego interwału zawartości głównego kationu ( $\text{Ca}^{2+}$  określonego analitycznie): od 10 do około  $320 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . W obliczeniach parametrów aktywności roztworów (tab. 4) przyjęto założenie niewielkiej rocznej zmienności proporcji (procentowej zawartości) głównych jonów w naturalnych wodach rzecznych. Założenie takie, chociaż w pewnym stopniu arbitralne, znajduje swoje uzasadnienie zarówno w okresowych badaniach składu jonowego wód, jak również w czasowej niezmienności warunków geologicznych w poszczególnych zlewniach.

Uwzględnienie (tab. 4) współczynników korektywnych ( $\gamma \pm$ ) warunkuje poprawność w określaniu denudacji chemicznej metodą konduktometryczną. Zagadnienie to ilustruje tab. 5, w której przedstawiono liczbo-

Tab. 5. Przewodność efektywna  $k$  i rzeczywista  $K$  wód Lutynki w okresie wezbrania wiosennego w r. 1979

Effective and real conductivity of the Lutynka River waters during spring freshet in 1979

Data pomiaru	Przewodność efektywne $k$ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Średni współczynnik aktywności $\gamma \pm$	Przewodność właściwa - rzeczywista $K$ - $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	% zaniżenia wyniku przy wskazaniu konduktometru
2 III	306,9	0,8659	354,4	13,6
13 III	242,9	0,8773	276,9	12,3
17 III	78,7	0,9212	85,4	7,8
18 III	212,8	0,8815	241,4	11,8
25 III	260,6	0,8732	298,4	12,7
19 IV	287,6	0,8693	330,8	13,1

we wartości przewodności efektywnej (zaniżonej)  $k$  i właściwej — rzeczywistej  $K$ . Przewodność efektywna to wartość uzyskiwana z odczytów konduktometru, zaś wartości przewodności właściwej — rzeczywistej uwzględniają współczynniki aktywności według wyrażenia:

$$K = \frac{k}{\gamma \pm} \quad (4)$$

Materiał wyjściowy — przewodność efektywna — pochodzi z badań wód Lutynki prowadzonych w marcu 1979 r. (tab. 2 i 5). Wody tego cieku cechują się niskim stopniem mineralizacji w porównaniu z innymi rzekami Wyżyny Lubelskiej (Buraczyński, Michalczyk 1973,

Maruszcza*k* i inni 1979, Zawa*dzki* 1964) i dodatkowo były rozcieńczone w tym czasie zasilaniem pochodzącym ze spływu powierzchniowego. Z zamieszczonych danych wynika, że różnice pomiędzy przewodnością efektywną i rzeczywistą są jednokierunkowe (in minus) i przekraczają w niektórych przypadkach 13%.

W przedstawionych przykładowo badaniach przyjęto umownie za miarę zasolenia przewodność wody na podstawie założenia, że w tego typu roztworach przewodność właściwa jest prawie funkcją liniową stężenia składników. Dotychczasowe rozważania prowadzą więc do wniosku, że w badaniach denudacji chemicznej metodą konduktometryczną należy stosować współczynniki korektywne  $\gamma \pm$  wynikające z prawa Debye'a—Hückela.

#### OBLICZENIA DENUDACJI

Denudacja chemiczna zachodząca w określonym miejscu (dorzeczu) i czasie jest funkcją objętości odpływu i stopnia zmineralizowania płynącej wody w rzece. Dla badanego przedziału czasu wartość tzw. spływu jonowego określona jest formułą (Pulina 1974):

$$A_t = 0,0884 \cdot M \cdot Q \cdot t \quad (5)$$

w której:  $M$  jest średnią roczną wielkością mineralizacji całkowitej,  $Q$  — średnim rocznym przepływem (w  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $t$  — czasem w dobach, dla którego oblicza się spływ jonowy. Iloraz spływu jonowego przez powierzchnię zlewni jest wskaźnikiem denudacji jednostkowej ( $t \cdot \text{km}^{-2}$ ).

Konduktometryczne metody określania mineralizacji wód — nawiązujące do koncepcji Doroszewskiego — zostały przedstawione m. in. przez Kolago (1961), Markowicz i Pulinę (1970, 1979), Pazdro (1977), Jańca (1980). Żadna z tych formuł nie pozwala na możliwie dokładne (przy tej metodzie) śledzenie procesów denudacji w okresach dużych zmian ilościowych w zasoleniu wód rzecznych (i krasowych). Zmiany te wywołane są różną jakością wód zasilających cieki przy odpływie podziemnym i w okresie spływu powierzchniowego.

Wzory nawiązujące wynikami do suchej pozostałości osadu po odparowaniu (Kolago 1961, Pulina 1966, 1968, 1974, Pazdro 1977) zaniżają wyniki względem rzeczywistych ładunków jonowych, jakie transportuje woda w jednostce objętości. Stąd używanie ich do badań denudacji chemicznej staje się dyskusyjne. Zastrzeżenia te nie stanowią jednak przeszkody w podejmowaniu obliczeń bilansów denudacyjnych (Bura*czyński*, Michalczyk 1973, Pulina 1974, Michalczyk 1979, Maruszcza*k* i inni 1979, Michalczyk, Paszczyk 1980).

Wydaje się, że bardziej przydatny do tego typu badań jest wzór zaproponowany przez autora niniejszej pracy (Janiec 1980a), zbliżający

wyniki obliczeń do sumy jonów badanego roztworu wodnego. Formuła ta jest sprawdzona w odniesieniu do wód podziemnych węglanowych zbiorników Wyżyny Lubelskiej o mineralizacji całkowitej w granicach ok. 250—500 mg · dm<sup>-3</sup>. W wyrażeniu tym zawarta jest informacja, że wynik określający całkowitą mineralizację winien być pomniejszony o wartość węgla w wodzie inicjalnej — infiltrującej w podłoże — C<sub>T1</sub>. Węgiel ten wchodzi w skład CO<sub>2</sub> rozpuszczonego i tkwi on w wodach płynących w ciekach w jonie wodorowęglanowym HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Pomniejszenie ogólnej mineralizacji o tę wartość jest metodycznie uzasadnione, gdyż dwutlenek węgla jest tu głównie pochodzenia organicznego (rozkład materii organicznej, oddychanie mikroorganizmów tlenowych i korzeni roślin) i nie powinien zawyżać wartości mineralizacji. Dla celów geomorfologicznych ważna jest tylko ta wielkość denudacji, która pochodzi z litosfery. Liczbowa wartość C<sub>T1</sub> dla wód wodorowęglanowo-wapniowych o wymienionym wyżej przedziale mineralizacji została określona — po uwzględnieniu efektów zasolenia wód opadowych i CO<sub>2</sub> równoważnego — średnio na około 70 mg · dm<sup>-3</sup> (Janiec 1980a).

Zakres stosowalności wzoru sprawia, że również nie może być wykorzystywany w niezmienionej formie do badań denudacji chemicznej w ciekach. Należy zatem wprowadzić współczynnik korektywny uzależniony od siły jonowej badanej wody. Parametrem takim jest średni współczynnik aktywności  $\gamma_{\pm}$  (tab. 4). Wzór określający mineralizację wody w ciekach przydatny do badań denudacji chemicznej miałby postać:

$$M(\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}) = \frac{1\,009\,000}{\varrho_{10} \cdot \gamma_{\pm}} - C_{T1} \quad (6)$$

w którym  $\varrho_{10}$  jest opornością właściwą wody w temperaturze 10°C,  $\gamma_{\pm}$  — średnim współczynnikiem aktywności, a wartość C<sub>T1</sub> — całkowitym węglem w wodzie inicjalnej.

W dotychczasowych rozważaniach i charakterystyce badanych wód operowano parametrem przewodności właściwej, stąd wprowadzenie do wzoru wartości oporności wymaga wyjaśnienia, tym bardziej że również w prosty sposób można do obliczeń wykorzystać bezpośrednio przewodność wody (Pazdro 1977). Przewodność bowiem jest odwrotnością oporności.

Idea prezentowanego wzoru nawiązuje do pierwotnej koncepcji Doroszewskiego, a ponadto pomiar przewodności roztworu (metodą konduktometryczną) polega właśnie na pomiarze oporności. Jest to tzw. metoda mostkowa (Dojlić 1980, Koryta i inni 1980). Galwanometry konduktometrów wyskalowane są zazwyczaj w jednostkach przewodności, dlatego należy dokonać przeliczeń wykorzystując zależność:  $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} = = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Przewodność wód występujących w naszych rzekach jest

dość niska i wyraża się najczęściej w jednostkach  $10^6$  razy mniejszych, czyli w  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , stąd oporność właściwa do wzoru (6) jest ilorazem  $10^6/k$ . Oporność właściwa winna być sprowadzona do temperatury  $10^\circ\text{C}$ , gdyż zdecydowana większość rzek Polski prowadzi wody o średniej rocznej temperaturze bliskiej tej wartości (Gołek 1961, Roczniki hydrologiczne wód powierzchniowych — oprac. zespołowe IMiGW).

Wykorzystano tu tabelę poprawek (mnożniki w poprawkach oporności) Markowicz i Puliny (1979) przeliczając wartości dla temperatury wzorcowej  $t_0=10^\circ\text{C}$  (tab. 6). Zakłada się zmianę wartości oporności

Tab. 6. Wartości poprawki temperaturowej dla przewodności (oporności) elektrycznej wody w odniesieniu do temperatury wzorcowej  $t_0=10^\circ\text{C}$   
Values of a temperature correction for the electric conductivity (resistance) of water as related to a model temperature  $t_0=10^\circ\text{C}$

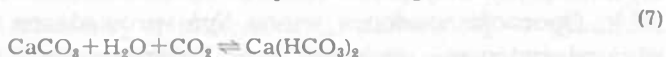
$t, ^\circ\text{C}$	Dziesięć stopni									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	0,886	0,888	0,890	0,893	0,895	0,897	0,899	0,902	0,904	0,906
6	,908	,911	,913	,915	,917	,920	,922	,925	,927	,930
7	,932	,934	,936	,939	,941	,943	,945	,948	,950	,952
8	,954	,957	,959	,961	,963	,966	,968	,971	,973	,976
9	,978	,980	,982	,985	,987	,989	,991	,994	,996	,998
10	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,018	1,020
11	1,022	1,024	1,027	1,029	1,031	1,033	1,036	1,038	1,041	1,043
12	1,046	1,048	1,050	1,052	1,055	1,057	1,059	1,061	1,064	1,066
13	1,068	1,070	1,073	1,075	1,077	1,079	1,082	1,084	1,087	1,089
14	1,092	1,094	1,096	1,098	1,101	1,103	1,105	1,107	1,110	1,112
15	1,114	1,116	1,119	1,121	1,123	1,125	1,128	1,130	1,133	1,135
16	1,138	1,140	1,142	1,144	1,147	1,149	1,151	1,153	1,156	1,158
17	1,160	1,162	1,165	1,167	1,169	1,171	1,174	1,176	1,179	1,181
18	1,184	1,186	1,188	1,190	1,193	1,195	1,197	1,199	1,202	1,204
19	1,206	1,208	1,211	1,213	1,215	1,217	1,220	1,222	1,225	1,227
20	1,230	1,232	1,234	1,236	1,239	1,241	1,243	1,245	1,248	1,250
21	1,252	1,254	1,257	1,259	1,261	1,263	1,266	1,268	1,271	1,273
22	1,276	1,278	1,280	1,282	1,285	1,287	1,289	1,291	1,294	1,296
23	1,298	1,300	1,303	1,305	1,307	1,309	1,312	1,314	1,316	1,318
24	1,321	1,323	1,325	1,327	1,330	1,332	1,334	1,336	1,339	1,341
25	1,344	1,346	1,349	1,351	1,353	1,355	1,358	1,360	1,362	1,364

Według Puliny 1979, przeliczone z temperatury  $18^\circ\text{C}$ .

w granicach nieco ponad 2% na  $1^\circ\text{C}$ . Na obiektywność takiego postępowania wskazują informacje zawarte również w innych źródłach (Paździński 1977, Dojlido 1980).

Masa węgla w wodach inicjalnych ( $C_{T1}$ ) określona w badaniach wcześniej prowadzonych (Janiec 1980a) odnosiła się do roztworów o małym zróżnicowaniu mineralizacji. Dlatego potraktowano tę wartość jako wskaźnik porównawczy, a dla szerokiego zakresu zmineralizowania wód wo-

dorowęglanowo-wapniowych określono wartość  $C_{T1}$  przy odpowiednich stężeniach roztworów ze stosunków molowych według równania:



Źródłem dla jonów wapnia, magnezu i wodorowęglanów w wodach naturalnych może być nie tylko dysocjacja kwaśnych węglanów powstających przy udziale  $\text{CO}_2$ , ale również naturalna rozpuszczalność kalcytu, aragonitu czy dolomitu<sup>4</sup> oraz dysocjacja  $\text{CO}_3^{2-}$  do  $\text{HCO}_3^-$  przy określonych wartościach pH (Hem 1961, 1970, Muxart, Birot 1977). Złożoność reakcji rozpuszczalności węglanów, w tym uwzględnienie przypadków wyżej wspomnianych, uzasadnia zaniżenie wartości  $C_{T1}$  określonej z wzoru (7) około 10% (średnio dla wód płynących w rzekach). Uznano również za konieczne wniesienie poprawki (in minus) związanej z poziomem zmineralizowania wód opadowych w fazie atmosfery. Ze względów praktycznych uwzględniono to w wartości węgla w wodach inicjalnych ( $C_{T1}$ ).

Okresowe badania wód atmosferycznych z okolic Modliborzyc, Lublina i Świdnika wskazują, że ich mineralizacja wynosi około  $5,0\text{--}10,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  wody. Na przykład w przypadku wapnia są to wartości zbliżone do wyników uzyskiwanych przez Chojnackiego (1967, 1968) i wynoszą one  $1,1\text{--}3,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Porównywalność wyników świadczy o ich miarodajności. Wyliczone wartości  $C_{T1}$  dla wód o prostym składzie chemicznym zostały podane w tab. 4.

Poprawność uzyskiwanych wyników mineralizacji całkowitej sprawdzono na kilkunastu wodach o znanym składzie chemicznym (tab. 7). Wody te zawierały od  $26,0$  do  $93,8 \text{ mg Ca}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a wszystkie substancje jonowe w nich zawarte tworzyły łącznie roztwory o przewodności właściwej ( $t_0 = 10^\circ\text{C}$ ) w granicach  $100,4\text{--}475 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Porównano tu mineralizację wyrażoną sumą jonów  $\Sigma_r$  wyliczoną z wzoru (6) bez uwzględnienia drugiego członu ( $C_{T1}$ ). Takie wykorzystanie tej formuły pozwala na obliczenie mineralizacji całkowitej wody przy znajomości jednego parametru — przewodności (oporności) właściwej. Ponadto jest to dość dobry sposób sprawdzenia poprawności wykonania analizy jonowej wód o prostym składzie chemicznym, o różnym poziomie zasolenia. Względne różnice wartości mineralizacji ( $M$ ) uzyskane z wzoru (6) w odniesieniu do wartości sumy jonów ( $\Sigma_r$ ) rozpatrywanych analiz wahają się dwukierunkowo od ok. +3% do ok. -4%.

<sup>4</sup> Rozpuszczalność  $\text{CaCO}_3$  w wodzie chemicznie czystej wynosi w temp. pokojowej  $4,8 \times 10^{-5}$ ,  $\text{MgCO}_3$  —  $1,0 \times 10^{-5}$ ,  $\text{CaSO}_4$  —  $2,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Iloczyny podanych wartości przez masy cząsteczkowe odpowiednich soli dają rozpuszczalność tychże wyrażoną w  $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ .



Tab. 7. Poziom zmineralizowania wód naturalnych wyrażony sumą jonów i wyliczony ze wzoru (6)

Mineralization degree of natural waters expressed by the total of ions and calculated from the formula (6)

Lokalizacja próby	Data wykonania oznaczeń	Zawartość Ca mg.dm <sup>-3</sup>	Przewodn. w 10°C μS.cm <sup>-1</sup>	Suma jonów Σ r mg.dm <sup>-3</sup>	Mineralizacja wg wzoru /6/ mg.dm <sup>-3</sup>	Różnica Σ r i M %	Wartość C <sub>T1</sub> mg.dm <sup>-3</sup>	Wartość mineralizacji dla celów geomorfolog. mg.dm <sup>-3</sup>
Senna-Wolica	14 07 1981	93,8	391,0	469,2	463,8	-1,1	95	369
Źr. 1. Wierzchowska	29 07 1981	88,2	380,4	460,1	449,8	-2,2	89	361
Źr. 3. Wierzchowska	14 07 1981	85,8	360,1	430,2	424,3	-1,4	84	340
Źr. Wolica	20 09 1981	88,2	365,4	430,0	432,0	+0,5	84	348
Jezioro Kalwa	13 05 1980	44,9	237,3	271,0	272,9	+0,7	50	223
Jezioro Rogoźno	13 05 1980	35,3	168,2	191,5	190,0	-0,8	32	158
Źr. DeKalb County*	14 04 1955	26,0	100,4	114,9	111,2	-3,2	15	96
Wody podziemne	30 03 1950	86,0	475,0	594,6	570,5	-4,0	118	453
ze stanów: Kentucky	19 01 1954	44,0	194,0	218,0	222,0	+1,3	39	185
i Texas /USA/**	25 01 1950	62,0	238,0	278,4	273,7	-1,7	50	228

\* Według D. Hema 1961.

\*\* Według W. Backa 1961.

W tab. 7 zamieszczono również wartości mineralizacji — uwzględniające C<sub>T1</sub> — przydatne do badań denudacji chemicznej. Dla kontroli obiektywności otrzymywanych wyników wykorzystano również cztery analizy chemiczne wód typu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>—Ca<sup>2+</sup> z Alabamy, Kentucky i Teksasu w USA zakładając, że użyte przyrządy, a przez to i oznaczenia konduktancji były poprawne. Okazało się, że wyniki obliczeń mineralizacji z wzoru (6) są również bliskie sumie jonów w poszczególnych analizach.

Rekapituluując należy podkreślić, że prezentowany sposób określania mineralizacji całkowitej jest sprawdzony wyłącznie w przypadku wód o prostym składzie chemicznym, z dominacją jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> i Ca<sup>2+</sup>. Oparty jest on na koncepcji Doroszewskiego, ale uwzględnia średnie współczynniki aktywności, dzięki którym otrzymuje się zadowalające wyniki przy różnym zasoleniu wód. Wskazano również na potrzebę pomniejszania wartości mineralizacji w badaniach denudacji chemicznej o wartość węgla w wodach inicjalnych. Wartość C<sub>T1</sub> została tu określona (oszacowana) ilościowo.

W kwestii badań przewodności wód pobranych na kilka dni przed wykonaniem oznaczeń należy podkreślić, że intencją autora było uzasadnienie dopuszczenia takiej konieczności, a nie sugerowanie opieszałości w wykonywaniu pomiarów. Wiadomo bowiem, że nawet w wodach nasyconych węglanami istnieje stan tzw. równowagi dynamicznej rozumianej jako najmniej aktywną kinetycznie — w określonych warunkach układu — wymianę jonów z atomami fazy stałej. Izolowanie prób wody, a na-

de wszystko stopień precyzji badań wynikający z zastosowanej metody, stwarza dopuszczalność zmienności badanej przewodności. Zmiany te muszą być w rzeczywistości również niewielkie.

#### UWAGI KOŃCOWE

Poza poruszonymi kwestiami w badaniach konduktometrycznych należy zwrócić uwagę co najmniej na dwa problemy. Wody poddane oznaczeniom przewodności winny cechować się odczynem  $pH$  w granicach od słabo kwaśnego do słabo zasadowego (np. na Sannie w ciągu całego r. 1982 nie zanotowano wartości  $pH$  poniżej 7,5). Kation  $H^+$  w wodach kwaśnych zawyża wyniki dość znacznie. Wpływ jonu wodorowego (a właściwie hydroniowego —  $H_3O^+$ ) na przewodność wody jest przykładowo prawie sześciokrotnie wyższy od takich samych ilości  $Ca^{2+}$  wyrażonych w molach. Jeszcze ważniejszym problemem dla poprawności wyników badań jest dokładna znajomość pojemności oporowej elektrody (stała elektrody). Okazuje się, że nie zawsze w tym względzie można ufać producentowi, a ponadto wartość ta może ulec zmianie w okresie eksploatacji elektrody. Należy zatem co pewien czas wyznaczać (sprawdzać) pojemność oporową tego naczynka przez pomiar oporu elektrody zanurzonej w elektrolicie o znanym przewodnictwie właściwym. Do tego celu stosuje się najczęściej roztwory chlorku potasowego (KCl) o kilku różnych stężeniach. Ilości KCl do sporządzania roztworów wzorcowych podano w tab. 8. Elektrolity sporządza się w wodzie redestylowanej. Przy każdym pomiarze roztworów rozcieńczonych odejmuje się przewodnictwo wody od uzyskanych wyników, by otrzymać przewodność samego elektrolitu. Stałą

Tab. 8. Przewodność efektywna ( $k$ ) wzorcowych roztworów KCl w temperaturze 25°C (wg różnych autorów)

Effective conductivity of model solutions of KCl at the temperature of 25°C (after different authors)

c	g	$\mu S \cdot cm^{-1}$
0,05	3,72775	6668,0
0,02	1,49110	2767,0
0,01	0,74555	1413,0
0,005	0,37277	717,8
0,001	0,07455	147,0

c — stężenie roztworu,  $mol \cdot dm^{-3}$ , g — ilość gramów chlorku przypadająca na 1  $dm^3$  wody (KCl należy doprowadzić do stałej masy przez suszenie w temperaturze 105°C).

c — solution concentration in  $mol \cdot dm^{-3}$ , g — amount of grams of sodium chloride per 1  $dm^3$  of water (KCl should possess a constant mass in result of drying at the temperature of 105°C).

elektrody standardowych konduktometrów określa iloraz ( $k_1:k_2$ ) teoretycznej przewodności właściwej wzorcowego roztworu chlorku potasowego ( $k_1$ ) przez zmierzoną przewodność wzorcowego roztworu ( $k_2$ ). Spełnienie również tego wymogu sprawi, że zaproponowany wzór (6) poprawnie określi mineralizację całkowitą i ułatwi racjonalne śledzenie przebiegu procesów denudacji chemicznej.

## LITERATURA

- Aurada K. D. 1982, Ionenabfluss und chemische Denudation (Regionale Differenzierung und Steuerungsmechanismen). Petermanns Geographische Mitteilungen, 1, Gotha.
- Barnes I. 1964, Field measurement of alkalinity and pH. Geological Survey Water-Supply Paper 1535-H, U.S. Government Printing Office, Washington.
- Buraczyński J., Michalczyk Z. 1973, Denudacja chemiczna w dorzeczu Białej Łady. Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio B, vol. XXVIII, Lublin.
- Chojnacki A. 1968, Wyniki badań składu chemicznego wód opadowych w Polsce cz. II i III. Pamiętnik Puławski z. 29 i 35, Państw. Wydawn. Rolnicze i Leśne 1967.
- Dojlido J. 1980, Instrumentalne metody badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa.
- Gołek J. 1961, Termika rzek polskich. Prace PIHM, z. 62, Warszawa.
- Hem J. D. 1961, Calculation and use of ion activity. Geological Survey Water-Supply Paper 1535-C, U.S. Government Printing Office, Washington.
- Hem J. D. 1970, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, Sec. Edition. Geological Survey Water-Supply Paper 1473, U.S. Government Printing Office, Washington.
- Janiec B. 1980a, Przystosowanie wzoru Doroszewskiego do badań denudacji chemicznej na przykładzie wód drenujących węglanowe zbiorniki Wyżyny Lubelskiej. Przegl. Geol. nr 8, Warszawa.
- Janiec B. 1980b, Wody podziemne w strefie południowo-zachodniej krawędzi Wyżyny Lubelskiej. Praca doktorska, maszynopis, Biblioteka UMCS, Lublin.
- Kolago C. 1961, Oporność wody jako wskaźnik mineralizacji. Przegl. Geol. nr 6, Warszawa.
- Koryta J., Dvořák J., Boháčková V. 1980, Elektrochemia. PWN, Warszawa.
- Malinowski J. 1974, Hydrogeologia Roztocza zachodniego. Prace Hydrogeologiczne IG, seria specjalna z. 6, Warszawa.
- Markowicz M., Pulina M. 1970, Instrukcja wykonania analiz chemicznych wód dla celów geomorfologicznych. Instytut Geografii Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław.
- Markowicz M., Pulina M. 1979, Ilościowa półmikroanaliza chemiczna wód w obszarach krasu węglanowego. Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Maruszczak H., Częstochowska E., Gajewski J. 1979, Denudacja mechaniczna i chemiczna w dorzeczu Ciemięgi na Wyżynie Lubelskiej. Zeszyty Probl. Post. Nauk Roln., z. 222, PWN, Warszawa.
- Macik M., Wojtanowicz J. 1977, Z badań nad denudacją w dorzeczu górnej Czechówki (Wyżyna Lubelska). Zeszyty Probl. Post. Nauk Roln., z. 193, PWN, Warszawa.

- Michalczyk Z. 1979, Wydajność i mineralizacja wód wybranych źródeł Roztocza zachodniego. Folia Soc. Scient. Lubl., Geografia, vol. 21, PWN, Warszawa.
- Michalczyk Z., Paszczyk J. 1980, Próba oceny denudacji chemicznej w dorzeczu Białej Łądy. Folia Soc. Scient. Lubl., Geografia, vol. 22, PWN, Warszawa.
- Muxart T., Birot P. 1977, L'alteration meteorique des roches (Publications du Département de Geographie de l'Université de Paris—Sorbonne, no 4), Paris.
- Pazdro Z. 1977, Hydrogeologia ogólna. Wyd. Geol., Warszawa.
- Pulina M. 1966, Zjawiska krasowe w zachodnim Kaukazie. Czas. Georg. t. XXXVII, Pol. Tow. Geogr., Wrocław.
- Pulina M. 1968, Zjawiska krasowe we wschodniej Syberii. Prace Geogr. IG PAN, nr 70, Warszawa.
- Pulina M. 1974, Denudacja chemiczna na obszarze krasu węglanowego. Prace Geogr. IG PAN, nr 105, Warszawa.
- Waylen M. J. 1979, Chemical weathering in a drainage basin underlain by Old Red Sandstone. Earth Surface Processes, vol. 4.
- Zawadzki S. 1964, Udział wód w kształtowaniu przemian gleb hydrogenicznych Lubelszczyzny. Biblioteka „Wiadomości IMUZ”, nr 14, Państw. Wyd. Roln. i Leśne, Warszawa.

#### РЕЗЮМЕ

Кондуктометрический анализ определения валовой минерализации применяется также в исследованиях химической денудации, часто однако слишком упрощенным способом. В работе обращается внимание на пять вопросов связанных с методикой этого рода исследований.

1. Исследовалось 50 проб воды из трех разных географических регионов, повторяя измерения кондуктации через свыше десяти дней. Химический состав некоторых вод представлен в табл. 1. Подмечены небольшие и двустороннее изменение проводимости (рис. 1). В результате эксперимента доказано, что набор проб воды для исследований химической денудации на 7—14 дней перед измерением удельной проводимости допустимо, не рискуя больших погрешностей.

2. Многократно определялся химический состав и проводимость вод из источников дренирующих карбонатные водоносные породы мела и третичного возраста, а также речных вод во время подземного их питания. Констатировано очень малую изменчивость исследованных параметров в двухнедельных промежутках, а даже месячных (5—10% в год). Поэтому принято, что несколько (3—5) измерений в месяц удельной проводимости речных вод во время подземного стока дает полное основание правильного определения интенсивности химической денудации.

3. Удельная проводимость речных вод во время половодья изменяется существенным образом в короткое время (табл. 2), так как большинство субстратов растворимых подвергается резкому разбавлению бурно растущим стоком, а всякие зависимости сводятся к типу log-log или semi log (M. J. Waylen 1979). Это обязывает до ежедневного (или даже несколько раз в течение суток) набора проб воды для анализа процессов выноса субстрата за пределы системы (бассейн) в виде ионов.

4. Из закона Дебье и Гюкеля вытекает, что показания кондуктометров понижают величины действительной проводимости воды (К). По этому вычислилась ионная сила (формула 1) вод гидрокарбонат-известковых с широким диапазоном

молярных концентраций диссоциирующего карбоната (формула 3), а затем определены средние коэффициенты активности ( $\gamma_{\pm}$ ) для отдельных концентраций (формула 2, рис. 2). Частное измеренной эффективной проводимости ( $\kappa$ ) и соответственной величины  $\gamma_{\pm}$  (табл. 4) определяет удельную проводимость — действительную ( $K$ ) исследованной воды — электролита (табл. 5).

5. Химическая денудация является функцией объема стока и степени минерализации текущей воды в реке (формула 5). Формула определяющая минерализацию воды в реках, а пригодный для анализа этой денудации имеет вид:

$$M(\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}) = \frac{1\,009\,000}{\rho_{10} \cdot \gamma_{\pm}} - C_{\text{T1}}$$

В этой формуле  $\rho_{10}$  — это удельное сопротивление воды в температуре ( $10^{\circ}\text{C}$ ) близкой средней годовых речных вод в Польше ( $\rho$  получено из проводимости используя зависимость:  $1 \text{ S} \cdot \text{см}^{-1} = 1^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), а  $\gamma_{\pm}$  это средний коэффициент активности (табл. 4). Величина  $C_{\text{T1}}$  это величина валового угля в инициальных водах (вычислена из формулы 7). Углекислота ( $\text{CO}_2$ ) происходит здесь главным образом органическим путем и не должна повышать величины минерализации пригодной для геоморфологических целей (табл. 7). Вычисленные (оценочные) массы  $C_{\text{T1}}$  для соответственных величин проводимости помещены в табл. 4.

Автор обращает внимание, что вышепредставлена формула может применяться в исследованиях химической денудации в бассейнах, из которых стекают воды натуральные (незагрязненные) с обыкновенным химическим составом, с доминантой ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^{-}$ .

## SUMMARY

A conductometric method to define a total water mineralization is also applied in studies on chemical denudation although usually in too much simplified way. The paper takes into consideration five problems connected with a methodology of such investigations.

1. 50 water samples were examined, coming from three various geographic regions, with a repetition of conductance measurements during several days. The chemical composition of some water samples is presented in the Table 1. Small and bidirectional conductance changes were noted (Fig. 1). In the result of the experiment, the water sampling for studies on chemical denudation was found to be faultless if it occurred 7—14 days before measurements of a specific conductance.

2. The chemical composition and the conductance was many times determined for waters coming from springs that drained the carbonaceous reservoirs within Cretaceous and Tertiary rocks as well as for river waters during their ground recharge. An insignificant changeability of analyzed parameters was noted for fortnight or even monthly intervals (5—10% annually). It was therefore stated that several (3—5) measurements every month of a specific conductance of river waters during a ground recharge creates a complete basis for a correct determination of the intensity of chemical denudation.

3. The specific conductance of river waters during freshets changes significantly in short time intervals (Table 2) as most dissolved substances are distinctly diluted by the rapidly increasing discharge and all the dependencies are of log-log or semi-log types (Waylen 1979). It makes therefore the every day (or even several times

a day) water sampling obligatory for studies on a transport of ionic forms of chemical compounds outside the catchment.

4. The Debye and Hückel's law suggests that the conductometres record too small values of the real conductance of water ( $K$ ). Therefore, a ionic strength was calculated (formula 1) for bicarbonate-calcic waters of a comprehensive interval of a mole concentration of a dissociated carbonate (formula 3). Then, mean activity coefficients ( $\gamma_{\pm}$ ) for each concentration (formula 2; Fig. 2) were determined. A quotient of the measured effective conductance ( $k$ ) and the corresponding value of  $\gamma_{\pm}$  (Table 4) defines a specific — the real conductance ( $K$ ) of the examined water-electrolyte (Table 5).

5. The chemical denudation is the function of the volume runoff and the mineralization rate of the river water (formula 5). The formula that defines water mineralization in streams and useful for studies over this denudation is the following:

$$M(\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}) = \frac{1\,009\,000}{\rho_{10} \cdot \gamma_{\pm}} - C_{T1}$$

In this formula  $\rho_{10}$  the water resistivity at the temperature ( $10^{\circ}\text{C}$ ) close to the annual mean value for river waters in Poland ( $\rho$  was received from the conductance with an application of the equation  $1\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 1\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) whereas  $\gamma_{\pm}$  is the mean coefficient of activity (vide Table 4). The value  $C_{T1}$  equals the total carbon content in the initial waters (calculated from the formula 7). The carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) is mainly of the organic origin and does not seem to overestimate the value of a mineralization useful for geomorphologic purposes (Table 7). The evaluated mass of  $C_{T1}$  for suitable conductance values are presented in Table 4.

The author underlines that the above-mentioned formula is to be applied in studies on chemical denudation in catchments, from which the natural waters (non-contaminated, with a simple chemical composition and a predominance of ions of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$ ) run away.