

ANETA AFELT

*Wpływ rzeźby i zasilania na właściwości
wód porowych w lessach*

Influence of relief and water supply on the properties of pore water in loesses

WSTĘP

W naturalnym ośrodku porowym zachodzą zmienne w czasie interakcje pomiędzy elementami mineralnymi skały a wodą i gazami zawartym w jej porach. O sile tych powiązań decyduje wiele czynników; m.in. geneza skały, jej skład mineralny oraz porowatość kształtująca tempo przesiąkania wody i warunki wymiany gazowej. W ich wyniku zmieniają się cechy fizyczne i chemiczne ośrodka porowego.

Woda w porach skały może być wiązana fizycznie i chemicznie. Wyróżnia się cztery jej rodzaje występujące w przestrzeni porowej: higroskopową, błonkową, kapilarną oraz tzw. wolną-grawitacyjną (Pazdro, Kozerski 1991). Nie ma ścisłej definicji wody porowej występującej w skale (Myślińska 1990), w niniejszych badaniach przyjęto termin stosowany w gruntoznawstwie – woda porowa obejmuje wszystkie rodzaje wody obecne w ośrodku porowym.

Less jest przykładem skały osadowej, wielokomponentowej w składzie mineralnym (Pye 1995), której głównymi elementami są kwarc oraz minerały ilaste, najczęściej illit oraz kaolinit. Jako domieszka występuje również węglan wapnia w postaci kalcytu, bądź wtórnych konkrecji (Dwucet 2001), ponadto plagioklasy, skalenie, łyszczyki oraz elementy organogeniczne, np. szczątki kostne (Nieżgoda 1988). Szkielet skały budują luźno ułożone ziarna kwarcu, zaś przeważające ilościowo minerały ilaste tworzą jego wypełnienie. Stwarza to dogodne

warunki do powstania mikroagregatów¹ (Grabowska-Olszewska, Siergiejew 1977), co w efekcie stanowi o zmiennych przestrzennie cechach struktury² skały.

Ze względu na dużą porowatość, w granicach od 40 do 60% (Myślińska 2001), oraz dominującą w strukturze lessu populację mikroporów i mezoporów³ (Grabowska-Olszewska 1988, 1990, 1998), woda przewodzona jest w nim głównie systemem kapilar. W konsekwencji, pomimo dużej porowatości, współczynnik filtracji ma niskie wartości, zmienne w szerokich granicach od 0,04 do 0,4 m/d (Malinowski 1964; Rybicki i in. 1994, 1995; Zuber, Motyka 1994; Mularz, Rybicki 1999). Less uznawany jest zatem za skałę półprzepuszczalną (Janiec 1984), co skutkuje rozdzielaniem zasilania opadowego i roztopowego na infiltrację oraz spływ powierzchniowy. Dodatkowo o dynamicznej zmianie warunków zasilania decyduje pęcznienie minerałów ilastych powstałe w wyniku kontaktu z wodą, powodujące istotne zmniejszanie porowatości skały wraz z uwilgotnieniem (Grabowska-Olszewska 1998).

Pod względem geochemicznym less charakteryzuje się z reguły dobrze rozbudowanym kompleksem sorpcyjnym, zasadowym odczynem wyciągu wodnego oraz zróżnicowaną zawartością węglanów. Less uznawany jest za skałę trudno przepuszczalną względem przewodzenia zanieczyszczeń chemicznych (Bury 1991, 1995), substancje te są z reguły unieruchamiane w kompleksie sorpcyjnym.

Celem badań prezentowanych w artykule jest wykazanie wpływu rzeźby na kształtowanie zasilania lessu oraz właściwości wód porowych. Dokonano interpretacji składu chemicznego wód porowych jako efektu złożonych procesów, zarówno chemicznych jak i fizycznych, zachodzących w mikroskali. Analizowano właściwości roztworu porowego w zależności od składu mineralnego, struktury skały oraz warunków zasilania.

Badania prowadzono w obrębie skały macierzystej jednorodnej facjalnie. Obiekt badań ograniczono w profilu pionowym: od 1,5 m (separacja lessu od profilu glebowego) do 4 m p.p.t. Nie analizowano wpływu czynników biotycznych (użytkowanie, faza wegetacji roślin, obecność mikroorganizmów) oraz składu chemicznego opadu atmosferycznego na cechy wody porowej. Założono, że ich oddziaływanie na roztwór porowy jest ograniczone do profilu glebowego.

¹ Agregaty powstają z cząstek wtórnych utworzonych w wyniku zespolenia cząstek pierwotnych.

² Termin „struktura” stosowany jest za Grabowską-Olszewską (1998): obejmuje febric (czyli układ, kształt oraz rozmiary ziaren i cząstek skały, charakter przestrzeni porowej – jej morfologię, wymiary porów i porowatość), skład mineralny skały oraz siły działające między cząsteczkami.

³ Według klasyfikacji Grabowskiej-Olszewskiej (1984): mikropory – pory o średnicach w zakresie od 0,1 do 10 µm (możliwy jest kapilarny wznios wody, a przy pewnym gradiencie ciśnienia ssącego także filtracja), mezopory – pory o średnicach od 10 do 1000 µm (1 mm).

PODSTAWY METODYCZNE BADANIA CECH WÓD POROWYCH

Badanie wód porowych zależy od możliwości ich wyekstrahowania ze skały. Stosowane są różne metody badań, w zależności od właściwości ośrodka skalnego (Myślińska 1974; Ward, Elliot 1995). Pomiar stacjonarny, polegający na wielokrotnym uzyskiwaniu roztworów porowych *in situ*, czyli z zachowaniem nienaruszonej struktury skały, umożliwiają próbniki podciśnieniowe (Prenart Equipment ApS 2004; Afelt 2005b). Zasada działania próbника jest wytworzenie zewnętrznego, sztucznie wytworzonego ciśnienia ssania. Zamknięty, szczelny układ urządzenia dąży do wytworzenia związku hydraulicznego pomiędzy ośrodkiem skalnym a naczyniem porowatym. Jeżeli wartość wytworzonej sztucznie siły ssącej jest większa od sił fizycznych utrzymujących wodę w porach skały, wówczas następuje jej pobranie przez próbnik. Istotny z punktu widzenia zastosowanej metody jest rodzaj materiału budującego naczynie porowate, który musi być dobrany tak, aby nie wchodził w reakcję chemiczną z roztworem porowym (Beier i in. 1992; Wenzel, Wieshammer 1995; Afelt 2005a).

Do poboru wód porowych w lessie wykorzystano próbnik kwarcowo-teflonowy firmy Prenart. Jego zaletą jest niski próg detekcji jonów w roztworze porowym ($< 0,01 \text{ mg/dm}^3$) oraz możliwość jego zewnętrznego kolekcjonowania w butli ze szkła sodowego. Ponadto próbnik charakteryzują bardzo dobre parametry techniczne (Prenart Equipment ApS 2004): średnica porów do $2 \mu\text{m}$, powierzchnia porowata 33 cm^2 , przewodnictwo hydrauliczne $3,31 \cdot 10^{-7} \text{ cm/s}$, maksymalne podciśnienie możliwe do wytworzenia 800–900 mb oraz efektywność $6 \text{ ml/cm}^2/\text{doba}$ przy podciśnieniu 600 mb, odpowiadającym strefie pełnego nasycenia. Podczas trwania terenowych pomiarów stacjonarnych w próbniku wytwarzano podciśnienie rzędu 2,8 pF (64 kPa), odpowiadające występowaniu w strukturze lessu wód kapilarnych silnie związanych.

Do analizy chemicznej roztworu porowego wykorzystano metodę masowej spektroskopii atomowej w plazmie (w skrócie ICP MS). Jest to uznana na świecie metoda analityczna badania koncentracji metali w roztworach (Becker, Dietze 1998). Jej zaletą jest niski próg oznaczania zawartości pierwiastków w roztworach wodnych, wysoka jakość, wiarygodność i powtarzalność wyników badań oraz możliwość jednoczesnego oznaczania kilku pierwiastków w pojedynczej próbce.

Skład mineralny lessu oznaczono dwoma metodami: derywatograficzną (aparat firmy Setarm LabsysTM TG-DTA12) oraz rentgenograficzną (Refleksyjny Dyfraktometr Roentgenowski DRON2.0). Zastosowane metody są komplementarne w zakresie badań skał wielokomponentowych, takich jak less.

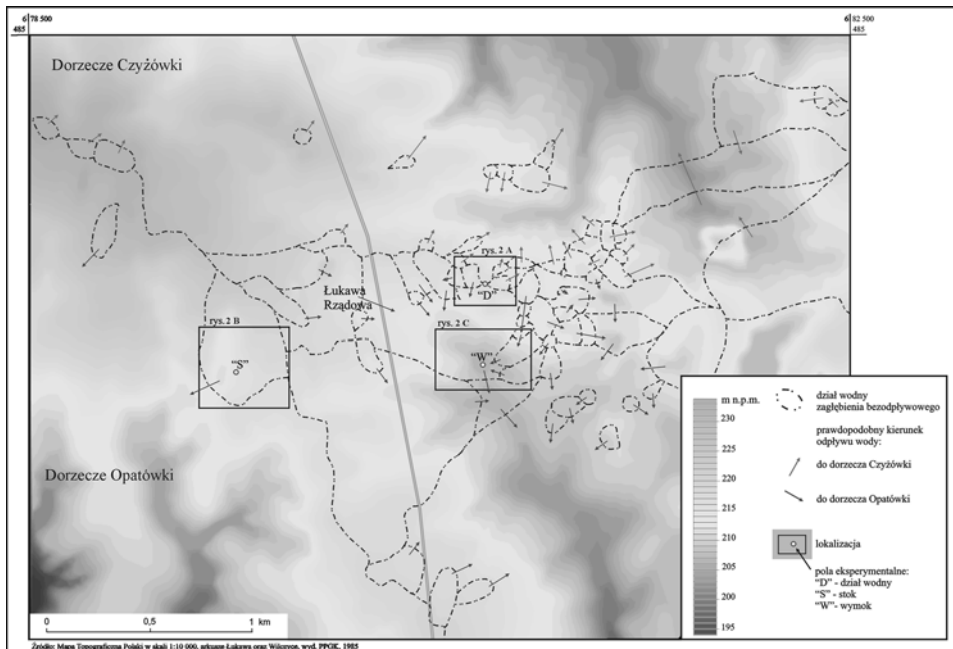
Charakterystykę mikrostruktury lessu oraz analizę ilościową parametrów przestrzeni porowej wykonano na podstawie obrazów skały w mikroskopie ska-

ningowym (SEM). W preparatyce laboratoryjnej wykorzystano metodę utrwale-
nia nienaruszonego stanu przestrzeni porowej skały w azotowej komorze próż-
niowej (Trzciniński 1998).

LOKALIZACJA STACJONARNEGO EKSPERYMENTU POLOWEGO

Analizie poddano wody porowe zawarte w lessach młodszych górnych (LMg) facji wierzchwinowej, klasyfikowanych jako tzw. lessy suche (Dwucet 2001). Eksperyment polowy zlokalizowano na Wyżynie Sandomierskiej, koło Łukawy Rządowej (15 km na północ od Sandomierza), w strefie wododziałowej pomiędzy dorzecziami Opatówki i Czyżówki (lewych dopływów Wisły środkowej) (ryc. 1). Badania prowadzono w zlewniach bezodpływowych (ryc. 2): na działach wodnych, stoku oraz w wymoku, dostosowując lokalizację pól eksperymentalnych do kształtowania odpływu powierzchniowego. Pola badawcze podlegały naturalnym warunkom zasilania atmosferycznego.

Less jest skałą półprzepuszczalną, o zmianach jego uwilgotnienia decydują intensywność zasilania i rzeźba terenu (Kozaczyk, Przybyła 2001). Niskie



Ryc. 1. Obszar badań terenowych
Fig. 1. The area of field studies

współczynniki filtracji lessu 0,1–0,03 m/d, uzyskane z analizy ilościowej mikrostruktury w SEM (Afelt 2005b), sprzyjają szybkiemu formowaniu się spływu powierzchniowego ze zboczy. W tych warunkach w profilu „stok” następuje znaczne zmniejszenie zasilania. „Wymok” zaś dodatkowo zasilany jest wodą z dopływu bocznego ze zboczy. W konsekwencji w profilach „dział wodny” i „stok” struktura lessu ma charakter nienasycony, z pełną możliwością wymiany gazowej. W „wymoku” struktura ma charakter nasycony, wymiana gazowa zaś jest ograniczona.

Rozpoznanie właściwości mikrostrukturalnych lessu wykonano oddzielnie w każdym z polu badawczych. W celu rozpoznania lokalnych warunków przewodzenia wody, w profilach pionowych poprano próbki skały o strukturze nie-naruszonej (NNS). Wyznaczono następujące, identyczne dla pól badawczych, głębokości poboru próbek: 1,5 m (tuż poniżej profilu glebowego), 2; 3; 4 oraz 5 m p.p.t.

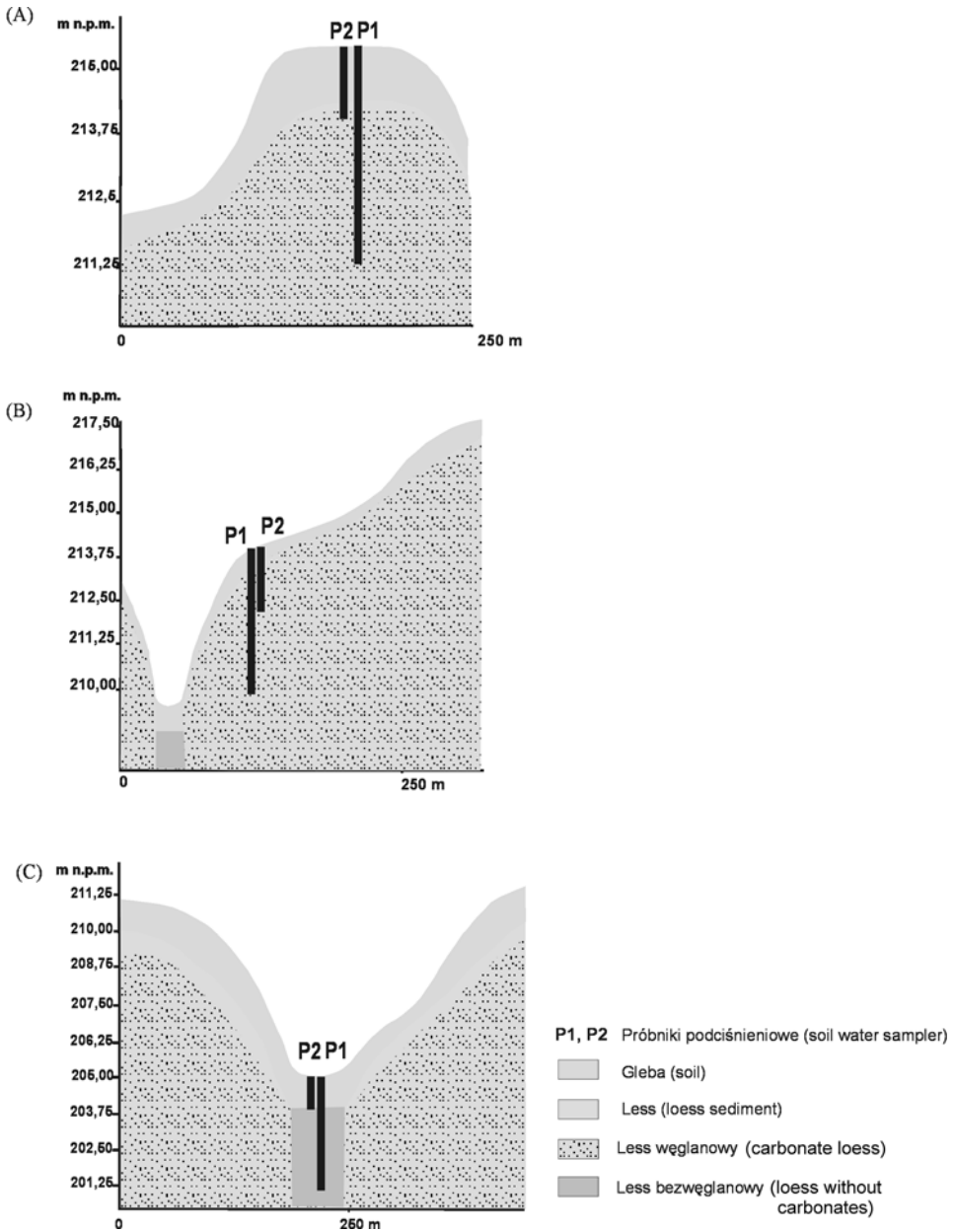
Skład mineralny lessu oznaczono w każdym polu eksperymentalnym na głębokościach 1,5 oraz 4 m p.p.t., w strefie bezpośredniego kontaktu naczyń porowatych próbników ze skałą. Szczegółowy skład mineralny skały przedstawia tab. 1.

Tab. 1. Skład mineralny badanego lessu
Table 1. Mineral composition of loess under investigation

Stanowisko badawcze		„Dział wodny”		„Stok”		„Wymok”		
Głębokość [m]		1,5	4,0	1,5	4,0	1,5	4,0	
Minerały budujące less [%]	Minerały ilaste	12,0–13,4	15,3–18,8	19–21,8	18,8–21,3	11,1–12,4	10,2–11,5	
	Proporcje ilościowe minerałów ilastych	Beidelit	5,0–6,4	4,1–5,5	0,0–2,2	0,0–1,1	1,2–1,6	0,9–1,4
		Kaolinit	0,3–0,8	2,5–5,4	6,9–7,2	3,6–6,2	0,0–0,2	1,3–1,5
		Illit	4,1–5,5	7,3–8,7	9,9–14,6	12,6–16,6	7,5–11,2	7,2–9,4
	Getyt	1,3	1,7	2,0	2,8	2,4	1,4	
	Węglany	10,2 +D	8,3 +D	8,5 +D	8,1 +D	—	—	
	Pozostałe składniki	75,1–76,5	71,8–74,7	67,7–70,5	67,8–70,3	85,2–86,5	87,1–88,4	

D – Dolomit.

Głównymi elementami składowymi lessu są kwarc oraz minerały ilaste: beidelit, kaolinit oraz illit. Jako domieszka występują: węglany wapnia, dolomit, plagioklasy, skalenie (sodowe i potasowe) oraz łyszczyki. Zróżnicowana jest zawartość grupy minerałów ilastych; dwukrotnie niższa w profilu „wymok” w stosunku do „stoku”. Duży rozrzut zawartości poszczególnych minerałów tej grupy jest również nietypowy. W „wymoku” nie wykazano obecności węglanów. W profilu pionowym, największą stabilnością składu mineralnego charakteryzuje się „stok”, najmniejszą zaś „dział wodny”. Ponadto wyciągi wodne lessu ze „stoku” oraz „działu wodnego” charakteryzowały się odczynem lekko zasadowym (pH 7,5–7,7), w „wymoku” zaś kwaśnym (pH 5,5–5,0).



Ryc. 2. Pola eksperymentalne: a) „dział wodny”, b) „stok”, c) „wymok”
 Fig. 2. Experimental fields: a) “watershed”, b) “slope”, c) “closed depression”

Eksperyment terenowy poboru roztworu porowego prowadzono przez 107 tygodni, tzn. od 7 kwietnia 2002 do 24 kwietnia 2004 r. Wody porowe uzyskiwano z dwóch głębokości: 1,5 oraz 4 m p.p.t., co umożliwiło porównanie cech roztworu w układzie pionowym i poziomym. Roztwór porowy pobierano w cyklu dwutygodniowym. Próbkę utrwalano 1% roztworem kwasu azotowego na bazie supra pure (65%). Ogółem zebrano 62 próbki, reprezentatywne dla poszczególnych profili. Z głębokości 4 m p.p.t. na zboczu roztworu porowego nie uzyskano. Objętość próbek wody porowej uzyskana podczas badań była zróżnicowana od 500 do 1 ml.

OCENA KSZTAŁTOWANIA WŁAŚCIWOŚCI WÓD POROWYCH

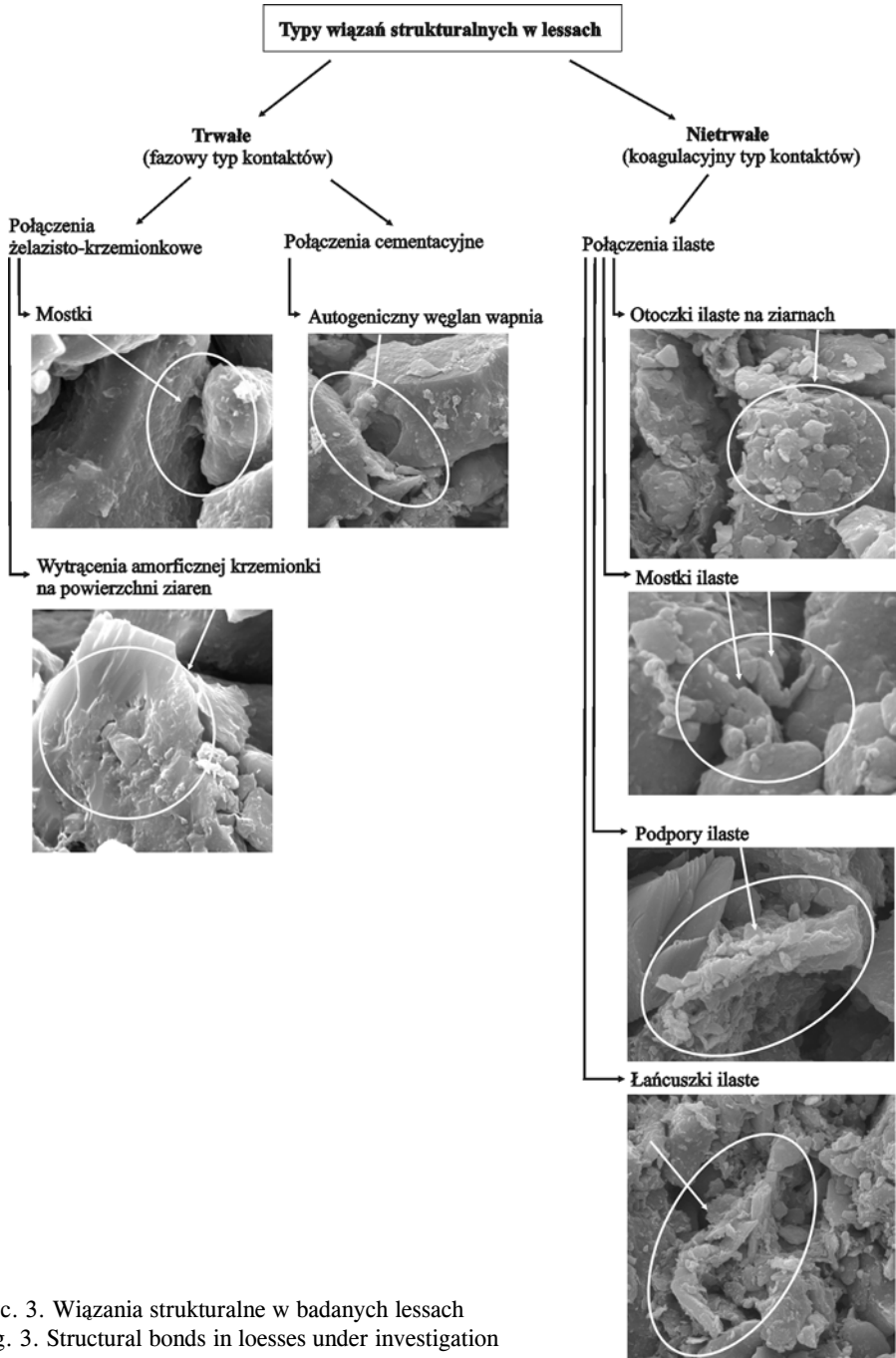
WARUNKI STRUKTURALNE LESSU

Less w badanych profilach charakteryzuje się zmienną strukturą. W analizie mikrostruktur stwierdzono obecność ziaren pylastych, głównie kwarcu, oraz przeważających ilościowo cząstek (elementy mineralne o średnicy $< 50 \mu\text{m}$). Stwierdzono liczne występowanie mikroagregatów, głównie w profilach „stok” i „dział wodny”. Trwałości agregatów i ich właściwości zależą od występujących w ich budowie typów wiązań strukturalnych. Zostały one przeanalizowane na zdjęciach przestrzeni porowej.

W mikrostrukturze wyróżnia się wiązania typu kontaktów fazowych – trwałych względem wody, istniejących dzięki działaniu silnych wiązań chemicznych oraz wiązania koagulacyjne – powstałe na drodze oddziaływań międzycząsteczkowych oraz magnetycznych (Grabowska-Olszewska 1998). W tych drugich pomiędzy cząsteczkami minerałów zachowana jest cienka, stabilna termodynamicznie błonka wody obniżająca wytrzymałość wiązania. Wraz ze wzrostem wilgotności siła wiązania słabnie, co prowadzi często do zerwania kontaktu. Z kolei spadek zawartości wody w przestrzeni porowej odbudowuje siłę wiązania, ale cząsteczki mogą występować wówczas w innej konfiguracji przestrzennej. Tego typu zmiany przestrzeni porowej związanej ze zmianą wilgotności ośrodka, następują na poziomie ultraporów⁴ ($< 0,1 \mu\text{m}$) oraz dolnej średnicy mikroporów (0,1–10 μm). Wiązania przybierają różne formy, najczęściej mostków łączących poszczególne elementy strukturalne bądź polewy pokrywającej ziarno.

W badanym lessie występują różnorodne kombinacje typów wiązań strukturalnych (rys. 3). W profilu „wymok” stwierdzono przewagę wiązań fazowych lub ślady po ich zerwaniu. Wiązania koagulacyjne nie występują, uległy one

⁴ Klasyfikacja średnic porów mikrostruktur wg Grabowskiej-Olszewskiej (1998).



Ryc. 3. Wiązania strukturalne w badanych lessach
 Fig. 3. Structural bonds in loesses under investigation

peptyzacji w wyniku deficytu mineralnych form węglanów oraz wysokiej wilgotności ośrodka. W pozostałych profilach występują bardzo dobrze rozwinięte wszystkie typy wiązań strukturalnych. W polu „stok” zauważalna jest przewaga wiązań koagulacyjnych oraz towarzyszące im liczne wytrącenia węglanowe z roztworu. W górnej części profilu „dział wodny” przeważają wiązania fazowe, w dolnej zaś koagulacyjne, co wynika z grawitacyjnego przemieszczania się ze strumieniem infiltracji cząstek drobnodispersyjnych, powstających np. w wyniku rozpadu pakietu minerału ilastego.

Obecność mikroagregatów wiąże się ze zwiększeniem powierzchni właściwej skały, co powoduje wzrost siły przyciągania międzycząsteczkowego (Grabowska-Olszewska, Siergiejew 1977). W następstwie wzrastają również siły fizycznego wiązania wody w strukturze porowej, co sprzyja wydłużeniu czasu jej kontaktu ze skałą i wzrostowi mineralizacji roztworu.

Wypełnienie szkieletu skały cząsteczkami nie ma charakteru jednorodnej matrycy, ale raczej przestrzennych skupisk minerałów ilastych w obrębie części szkieletowych. Zawartość, wielkość oraz rozkład przestrzenny mikroagregatów decyduje bezpośrednio o porowatości i właściwościach hydraulicznych lessu. W preparatyce wykorzystano metodę katodoluminescencji umożliwiającą otrzymanie dwuwymiarowych, czarno-białych obrazów przestrzeni porowej. Analizie poddano dwie płaszczyzny próbek NNS: horyzontalną oraz wertykalną. Optymalne warunki oceny przestrzeni porowej lessu uzyskano przy następującym ciągu powiększeń: 50, 100, 200 oraz 400 (średnica porów 0,4–1000 μm). Kalkulacje struktury przestrzeni porowej przeprowadzono za pomocą programu STIMAN[®]. Parametry średnie struktury zestawiono w tab. 2.

Tab. 2. Podstawowe parametry przestrzeni porowej (wartości średnie)
Table 2. Basic parametres of the pore spacet (mean values)

Pole eksperymentalne	Dział wodny	Stok	Wymok
Porowatość (%)	26,9	41,9	57,0
Średnia średnica porów (μm)	15,6	14,1	12,6
Średnia powierzchnia porów (μm^2)	356,9	352,5	307,6
Średni obwód porów (μm)	158,9	160,1	149,4

Charakterystyczne jest duże zróżnicowanie podstawowych parametrów przestrzeni porowej. Zmiany porowatości lessu w badanych profilach wynoszą aż 30%, przy czym najmniejsze zróżnicowanie występuje w „wymoku”, największe zaś na „dziale wodnym”, gdzie porowatość wzrasta z głębokością. Średnia średnica porów oraz parametry pochodne (powierzchnia i obwód porów) nie wykazują tak dużego rozrzutu wartości, ale ich rozkłady w poszczególnych profilach pionowych są zróżnicowane.

Odmienność cech ilościowych przestrzeni porowej lessu ujawnia się w rozkładzie średnic porów (ryc. 4). Dolną granicą zmienności jest minimalna średnica 4 μm , co związane jest z czułością zastosowanej metody utrwalenia struktury skały. Największe zróżnicowanie charakteryzuje średnice międzyziarnowe i międzyagregatowe (8–100 μm). Charakterystyczny jest wzrost udziału porów o małych średnicach z głębokością w „wymoku”. Znaczący jest udział w strukturze porów o średnicy 500 μm (10%), o słabszym wiązaniu fizycznym wody. Prawdopodobnie są to drogi uprzywilejowanego – szybszego kapilarnego przepływu wody w strukturze. Profil „stok” wyróżnia się dużą różnorodnością porów oraz słabym ich uporządkowaniem. Z kolei na „dziale wodnym” uwydatnia się mała zmienność średnic porów międzyagregatowych w środkowej i dolnej części profilu. Wyróżnia się rozkład średnic porów na głębokości 1,5 m; większe jest zróżnicowanie porów w górnym zakresie zmienności (powyżej 100 μm) oraz ich udział w strukturze (20%).

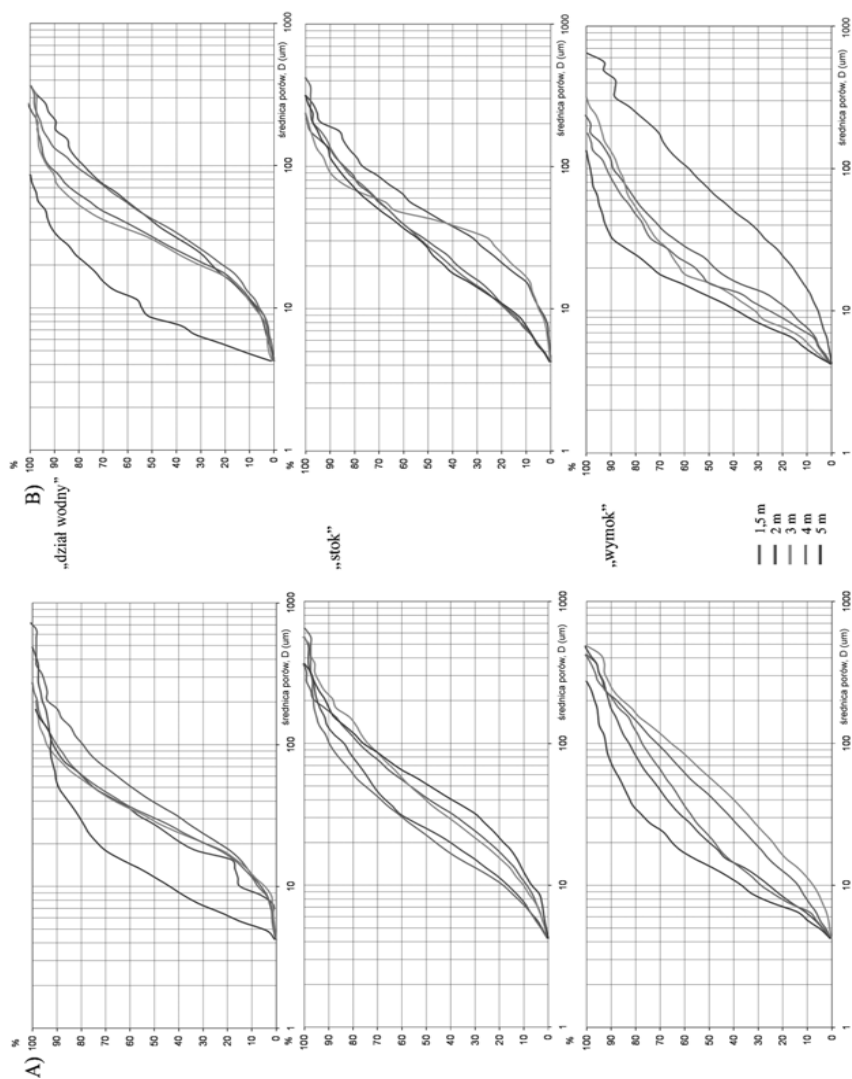
Rozkład zmienności średnic porów jest zbliżony do rozkładu normalnego ujemnego, co świadczy o przeważającym udziale mezoporów w dolnym zakresie ich wielkości. Zatem warunki ruchu wody podlegają głównie prawom ruchu kapilarnego, w mniejszym stopniu grawitacyjnego. Sprzyja to silnemu wiązaniu fizycznemu wody z elementami strukturalnymi osadu, w szczególności w obrębie agregatów.

WARUNKI GEOCHEMICZNE LESSU

SKŁAD MINERALNY

Największy udział w kształtowaniu chemizmu wody porowej mają minerały ilaste. W skład badanego lessu wchodzi trzy minerały ilaste: kaolinit, illit oraz beidelit (tab. 1). Są to krzemiany warstwowe o zróżnicowanym składzie chemicznym, strukturze przestrzennej oraz właściwościach. Ich cechą szczególną jest obecność kationów międzypakietowych. W zależności od rodzaju minerału, rolę tę pełnią różne jony, najczęściej: potas, sód, chlor (np. w illicie), wapń, ale również żelazo. Między pakietami może znajdować się kilka różnych kationów; co więcej, zachodzi również ich aktywna wymiana zależna od składu chemicznego i stężenia krążącego w skale roztworu porowego (Stoch 1974). Również na powierzchni pakietów lokują się różnorodne kationy i aniony, uczestniczące w procesie wymiany jonowej pomiędzy wodą porową a minerałem. W lessach jako kationy wymienne na powierzchni minerałów ilastych lokują się najczęściej: żelazo, wapń, magnez, potas oraz sód, zaś rzadziej tytan i mangan.

Od rodzaju kationu międzypakietowego zależą m.in. właściwości pęcznienia minerałów ilastych pod wpływem wzrostu wilgotności skały. Wraz ze wzrostem



Ryc. 4. Skumulowana krzywa średnicy porów lessu (%); a) płaszczyna horyzontalna, b) płaszczyna wertykalna
 Fig. 4. Cumulated curve pore diameter (%); a) horizontal surface, b) vertical surface

wilgotności następuje aktywowanie wymiany jonowej pomiędzy roztworem porowym i strukturą międzypakietową. Występują wówczas korzystne warunki do zrównoważenia energetycznego pakietów i następuje stopniowe obniżenie stężenia krążących roztworów porowych. W warunkach deficytu wody następuje wzrost stężenia jonów w warstwie wody błonkowej, co powoduje jej silne wiązanie fizyczne z minerałem. W konsekwencji utrudnione są warunki do odzyskania wody z przestrzeni porowej skały oraz następuje wzrost jej mineralizacji.

Kaolinit to minerał niepełznący, o małej pojemności sorpcyjnej, niewywierający istotnego wpływu na skład wód porowych. Illit powszechnie występuje w lessach i skałach węglanowych, powstaje w środowisku lądowym o małej wilgotności, słabo infiltrowanym przez opady, na drodze transformacji innych minerałów w środowisku zasobnym w potas, często jest efektem uwodnienia łąszczyków (Stoch 1974). Siły spajające pakiety illitu są małe, zatem ich struktura wykazuje tendencję do słabego uporządkowania oraz ich łatwego oddzielania, podlega również łatwemu przemieszczaniu w przestrzeni porowej z wodą infiltracyjną. Beidelit jest odmianą montmorillonitu.⁵ W przestrzeni międzypakietowej minerału w analizie derywatograficznej lessu ujawniono obecność jonów sodu. Jony międzypakietowe słabo wiążą jego strukturę, zatem często wkracza tam substancja organiczna oraz woda. Minerał wykazuje bardzo duże pęcznienie oraz pojemność sorpcyjną.

Znaczne zróżnicowanie zawartości minerałów ilastych w badanym lessie, w szczególności kaolinitu i illitu, sugeruje związek wymienionych składników z procesem wietrzenia skaleni. Nie jest jednak jasne, czy jest to efekt przemian geochemicznych, jakim podlegają minerały pierwotne, czy też wynik ich przemieszczenia w systemie kapilar ze strumieniem infiltracji.

Zróżnicowanie zawartości węglanu wapnia, właściwie jego brak w „wymoku”, świadczy jednoznacznie o ługowaniu struktur przez wodę infiltracyjną. Intensywność procesu wynika z tempa i wielkości zasilania. Węglany spełniają bardzo ważną rolę w kształtowaniu struktury lessu – wapń jest odpowiedzialny za tendencję do agregatywacji mikrostruktury. W warunkach utrudnionej wymiany gazowej przy zawodnieniu skały oraz towarzyszącym procesie rozkładu substancji organicznej, kształtowany jest kwaśny odczyn lessu (pH 5,5). Węglan wapnia podlega wówczas intensywnemu rozpuszczaniu i odprowadzaniu wapnia, co skutkuje peptyzacją osadu (rozkładem agregatów). W „wymoku” stwierdzono zaawansowany proces rozkładu agregatów.

⁵ Cechą odróżniającą wymienione minerały jest przesunięcie w beidelicie ładunku jonowego w kierunku tetraedru, co stwarza warunki równowagi energetycznej pomiędzy strukturami w pakiecie (Stoch 1974).

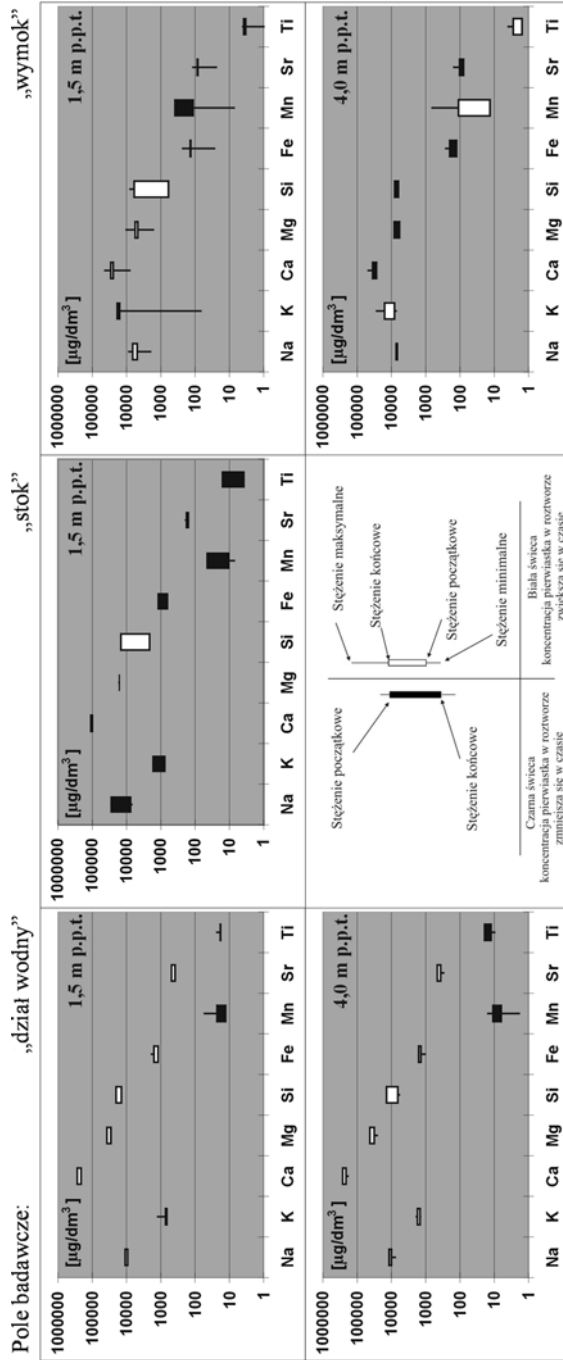
Pozostałe elementy mineralne odgrywają drugorzędną rolę w kształtowaniu chemizmu wód porowych. Kwarc jest minerałem o bardzo małej podatności na rozpuszczanie. W środowisku o odczynie zasadowym może dochodzić do przechodzenia do roztworu krzemu w postaci glinokrzemianów oraz krzemianów sodu i potasu. W wodzie porowej przemieszczanie krzemionki odbywa się w postaci słabego kwasu krzemowego, najczęściej w formie koloidalnej. Korzystne warunki uwalniania krzemionki występują w profilach „dział wodny” oraz „stok”. Skalenie, plagioklaz oraz łuszczyki należą do grupy glinokrzemianów (Stoch 1974). Skalenie są źródłem sodu i potasu oraz pierwiastków rzadkich (np. tytanu) w wodach porowych. Intensywne uwalnianie potasu zachodzi podczas wietrzenia skałeni potasowych, szczególnie przy słabej wymiany gazowej oraz kwaśnym odczynie ośrodka porowego. Sprzyjające warunki wietrzenia występują w profilu „wymok”.

SKŁAD CHEMICZNY WODY POROWEJ

Badano zmiany stężenia w wodzie porowej 9 pierwiastków metalicznych (Na, K, Ca, Mg, Sr, Ti, Si, Fe, Mn). Wyniki zostały zestawione w postaci wykresu świecowego (ryc. 5). Całkowity skład chemiczny wód porowych był znacznie bogatszy, jednak z powodu ograniczonej objętości próbek wykluczono z dalszych analiz pierwiastki, które: 1) wykazywały powinowactwo jonowe (siarka), 2) odznaczały się wysokimi progami oznaczenia stężenia w roztworze (chlor, węgiel, fluor, siarka), 3) skład roztworu wzorcowego miał niekorzystny wpływ na poprawność oznaczeń – zjawisko tzw. interferencji, ponadto 4) uwzględnienie w analizie chemicznej wszystkich pierwiastków wymagałoby podzielenia próbek na porcje do poszczególnych oznaczeń, co nie zawsze było możliwe.

Całkowite stężenie badanych pierwiastków w roztworze porowym jest zróżnicowane w polach badawczych i profilach (tab. 3). Największą mineralizację wody porowej stwierdzono na „dziale wodnym”, najmniejszą zaś w „wymoku”. Najbardziej stabilna mineralizacja wody porowej w okresie badań miała miejsce w profilu „stok”, zaś najbardziej zmienna w „wymoku”.

Mała zmienność stężenia całkowitego związana jest z silnym fizycznym wiązaniem wody w przestrzeni porowej skały i małymi zmianami jej wilgotności. Im zaś większa jest wilgotność oraz jej zmienność, tym większe jest zróżnicowanie stężenia całkowitego wody porowej w czasie. Dobrze ilustruje tę zależność zmienność stężenia całkowitego roztworu w „wymoku” (tab. 3). Na głębokości 1,5 m p.p.t. w okresach pełnego wysycenia przestrzeni porowej podczas wystąpienia retencji powierzchniowej, mineralizacja roztworu jest najmniejsza. Następnie wraz ze spadkiem wilgotności lessu następuje wzrost koncentracji pierwiastków w roztworze. Zaś na poziomie 4 m p.p.t., gdzie wilgotność jest mniej



Ryc. 5. Zmienność koncentracji pierwiastków (µg) w badanym roztworze porowym lessu
 Fig. 5. Variability of element concentrations in loess pore solution under investigation

zmienna w czasie, zmienność koncentracji całkowitej pierwiastków w roztworze jest ponad dwukrotnie mniejsza.

Przechodzenie do roztworu pierwiastków jest silnie związane z ich właściwościami geochemicznymi oraz odczynem skały. W polach badawczych reprezentujących środowisko alkaliczne (pH 7,5): „dział wodny” i „stok”, zakres stężeń poszczególnych pierwiastków w wodach porowych jest podobny (rys. 5). Największe stężenia ($< 1 \text{ mg/dm}^3$) wykazują wapń, magnez, sód, krzem, potas oraz żelazo. Zmiany stężenia pierwiastków w czasie na „dziale wodnym” wykazują duże podobieństwo w stropie i spągu profilu. Zakres stężeń pierwiastków w roztworze na „stoku” i „dziale wodnym” jest bardzo zbliżony, jednak na „stoku”, poza krzemem i w mniejszym stopniu wapniem, pozostałe pierwiastki cechuje wyraźna tendencja do obniżania stężenia w roztworze.

Tab. 3. Zestawienie sumaryczne koncentracji badanych pierwiastków w roztworze porowym lessu
Table 3. Summing up of the concentration values of the elements under investigation in pore solution

Stężenie całkowite (mg/dm^3)	Profil					
	„dział wodny”		„stok”		„wymok”	
	1,5 m	4 m	1,5 m	4 m	1,5 m	4 m
Maksymalne	343,4	336,4	155,0	—	106,1	101,6
Średnie	313,6	293,4	149,7	—	57,6	71,1
Minimalne	264,8	220,2	143,3	—	12,3	57,9
Wsp. zmienności	0,3	0,4	0,1	—	1,6	0,6

Największa zmienność stężeń badanych pierwiastków w roztworze porowym lessu ma miejsce w „wymoku” (ryc. 5) reprezentującym środowisko o odczynie kwaśnym (pH 5,5). Okresowa retencja powierzchniowa wody oraz stan pełnego nasycenia przestrzeni porowej wodą ograniczają wymianę gazową, co sprzyja tworzeniu redukcyjnych warunków środowiska geochemicznego i obniżeniu odczynu. Bezpośrednią tego konsekwencją jest duża zmienność stężeń pierwiastków w górnej części profilu oraz niższa koncentracja badanych składników w wodach porowych, w szczególności manganu, wapnia, potasu i tytanu.

Szczegółową analizę zmienności koncentracji badanych pierwiastków w roztworze porowym lessu przedstawiono we wcześniejszych opracowaniach (Afelt 2004, 2005a, 2005b). W niniejszym artykule ograniczono się do interpretacji zmian koncentracji w roztworach porowych dwóch pierwiastków: manganu – związanego w kompleksie sorpcyjnym minerałów ilastych, oraz strontu, w lessach występującego jako domieszka w składzie kalcytu, dolomitu i plagioklawów. Wymienione pierwiastki charakteryzuje duże zróżnicowanie koncentracji, w zależności od warunków zasilania lessu w badanych profilach.

Mangan jest pierwiastkiem, który tworzy w lessach liczne konkracje; jego obecność w roztworze zależy od warunków oksydacyjno-redukcyjnych i odczy-

nu środowiska porowego. Warunki oksydacyjne („dział wodny” i „stok”) nie sprzyjają przechodzeniu do roztworu jonów manganu (Afelt 2004). Do jego uruchomienia niezbędne jest ograniczenie wymiany gazowej w strukturze porowej i obniżenie odczynu środowiska lessowego. W warunkach odczynu obojętnego i zasadowego wytworzenie środowiska do migracji manganu jest możliwe tylko w okresach intensywnego zasilania. Wówczas – przy silnym wiązaniu wód kapilarnych w strukturach o małych średnicach porów, dochodzi do lokalnego, krótkotrwałego uwodnienia jonów manganu i przejścia ich do roztworu porowego (tab. 4). Proces wyrównywania potencjału ssącego ośrodka prowadzi do przestrzennego wyrównania wilgotności w przestrzeni porowej – a więc do wzrostu wymiany gazowej, co zamyka migrację wodną manganu.

Tab. 4. Stężenie manganu i strontu ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) w wodach porowych lessu
Table 4. Manganese and strontium concentrations ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) in loess pore water

Stanowisko pomiarowe	Głębokość poboru próby [m]	Pierwiastek	Stężenie manganu i strontu [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]					pH
			maksymalne	średnie	minimalne	amplituda	wsp. zmienności	
„dział wodny”	1,5	Mn	55,7	30,5	12,8	42,9	1,4	7,5
		Sr	485,9	445,9	383,3	102,6	0,2	
	4,0	Mn	17,0	9,5	1,8	15,2	1,6	7,5
		Sr	456,6	400,9	286,9	169,8	0,4	
„stok”/*	1,5	Mn	46,4	17,6	6,9	39,5	2,2	7,5
		Sr	197,2	183,6	151,5	45,7	0,2	
„wymok”	1,5	Mn	393,2	120,6	7,0	386,2	3,2	5,5
		Sr	120,7	69,8	23,1	97,6	1,4	
	4,0	Mn	678,7	166,0	13,1	665,7	4,0	5,5
		Sr	158,1	106,5	78,8	79,3	0,7	

/* – nie uzyskano roztworu z głębokości 4 m na stanowisku „stok”

1932,3	maksymalne stężenie
26,2	minimalne stężenie

Stwierdzona obecność konkrecji manganowych w profilach lessu wskazuje na potencjalne źródło manganu w wodzie porowej. Potwierdzeniem tego jest wyraźny wzrost jego koncentracji w wodach porowych wiosną i latem oraz jego spadek wraz z deficytem wilgotności lessu. O niewielkich ilościach manganu uczestniczącego w obiegu geochemicznym świadczą jego niskie stężenia (na granicy oznaczalności) oraz mała dynamika (tab. 4).

Okresowe, pełne wysycenie struktury porowej wodą stwarza dogodne warunki do migracji manganu (Afelt 2004). Pierwiastek ten – uruchamiany w drugiej kolejności po żelazie – w warunkach redukcyjnych podlega przemieszczeniom w profilu pionowym lessu. Nie jest jasne, czy spadek koncentracji manganu w stropie „wymoku” wynika z jego faktycznego deficytu. Raczej, w zależności

od dynamiki strumienia filtracji, zależy głównie od zmienności warunków oksydacyjno-redukcyjnych w strefie przypowierzchniowej. Terminy wystąpienia minimum koncentracji pokrywają się z okresami zaniku retencji powierzchniowej w „wymoku” (tab. 4). Na głębokości 4 m, gdzie warunki geochemiczne nie podlegają tak radykalnym zmianom, wzrost stężeń pierwiastka w wodach porowych jest uzasadniony i następuje z pionowym strumieniem filtracyjnego transportu roztworu.

Stront jest pierwiastkiem o dużym powinowactwie do wapnia, nie tworzy jednak własnych minerałów. Uwalniany w procesie wietrzenia z minerałów skałotwórczych, zachowuje się podobnie jak wapń – przechodzi do roztworu na ogół w postaci dwuwęglanu, chlorku, siarczanu i w formach kompleksowych. Zmienność jego koncentracji w roztworach porowych lessu powinna być zatem zbliżona do wapnia i magnezu, budujących węglany (kalcyt, dolomit).

W środowisku o odczynie obojętnym i alkalicznym występuje w stałej proporcji do wapnia, niezależnie od zakresu stwierdzonych stężeń (ryc. 5). Mała jest również zmienność jego koncentracji w roztworze (tab. 4). Stężenie strontu w roztworze w profilu pionowym na „dziale wodnym” zmniejsza się z głębokością, największe różnice dotyczą stężeń minimalnych. Pomimo dwukrotnie mniejszej koncentracji pierwiastka w roztworze na „stoku” w stosunku do „działa wodnego”, charakterystyczny jest zbliżony współczynnik zmienności dla profilu (tab. 4).

W „wymoku” proporcja występowania strontu do wapnia zmienia się. Niska koncentracja pierwiastka ma związek z całkowitym usunięciem ze skały węglanów (tab. 1). Potencjalnym lokalnym źródłem strontu pozostaje zatem wietrzenie zawartego w lessie plagioklaz. Amplituda koncentracji pierwiastka w roztworze porowym w „wymoku” jest mniejsza niż na „dziale wodnym”, jednak odwrotnie niż w środowisku alkalicznym, wraz ze wzrostem głębokości zmniejsza się zróżnicowanie stężenia (tab. 4). Duża zmienność zawartości strontu w stropie „wymoku” ma związek z dostawą pierwiastka wraz ze spływem powierzchniowym ze zboczy. Potwierdza to również dodatnia zależność pomiędzy koncentracją wapnia i strontu ($R^2 = 0,7$). Odwrotnie niż mangan, w środowisku obojętnym i alkalicznym („dział wodny”, „stok”) stężenie strontu w roztworze porowym wzrastało w czasie, zaś w kwaśnym („wymok”) – następował spadek jego koncentracji (ryc. 5).

Stront jest pierwiastkiem o niższej rozpuszczalności w stosunku do wapnia, trudniej podlega procesowi uwodnienia, co przy kapilarnym ruchu wody w strukturze – a więc słabo przepuszczalnym w warunkach pełnego nasycenia wodą skały – nie sprzyja jego szybkiemu odprowadzaniu. Pośrednio – zawartość strontu w wodzie porowej jest wskaźnikiem obecności w przeszłości związków węglanowych.

PODSUMOWANIE

Stwierdzono zróżnicowanie cech wody porowej w lessie w zależności od położenia morfologicznego. Największa koncentracja badanych pierwiastków w roztworze występuje wspólnie na „dziale wodnym”, najmniejsza zaś w „wymoku”. O mineralizacji wód porowych decyduje zasilanie; im jest większe, tym mniejsza jest koncentracja elementów rozpuszczonych. Uprzywilejowany jest pod tym względem „wymok” otrzymujący ze zboczy dodatkowe zasilanie ze spływu. Wzrost wilgotności powoduje również zmianę środowiska geochemicznego z oksydacyjnego ku redukcyjnemu. Sprzyja to zmianie odczynu lessu z alkalicznego na kwaśny oraz przechodzeniu pierwiastków z fazy stałej do roztworu porowego i decyduje o ich ługowaniu. Zatem im większe są zasoby wód porowych, tym uboższy jest ich skład chemiczny.

Stwierdzono sezonowe zmiany koncentracji pierwiastków w wodach porowych, związane z rytmem zasilania. Najbardziej dynamiczne zmiany zachodzą w stropie „wymoku”.

Udokumentowano zróżnicowanie jakościowej i ilościowej przemiany lessu wskutek kontaktu wody i skały. Związek ten jest wielokierunkowy, trudny do rozdzielenia, zaś zaawansowanie procesu jest zależne od zasilania. W szczególności sprzyja temu typ mikrostruktury, w której przeważają makro- i mikropory, regulujący warunki występowania i ruchu wody porowej oraz wymianę gazową.

Zróżnicowanie rzeźby decyduje o rytmie zasilania i zmianach uwilgotnienia skały, sprzyjając zróżnicowaniu właściwości wód porowych oraz cech geochemicznych lessu. Bezpośrednio i pośrednio decyduje o tempie wietrzenia minerałów, migracji wodnej pierwiastków w postaci roztworu oraz zmianach struktury przestrzeni porowej.

Badania, prowadzone w okresie 2003–2005, były finansowane ze środków KBN, projekt badawczy 3 P 04 E 007 23.

LITERATURA

- Afelt A. (2004): *Żelazo i mangan w porowych wodach strefy nienasyconej lessu*, Roczniki PZH, nr 55, Suplement.
- Afelt A. (2005a): *An influence of soil water sampler substance on chemical composition of porous moisture*, Acta Universitatis Carolinae, No. 1.
- Afelt A. (2005b): *Infiltracyjne przekształcanie lessu*, rozprawa doktorska zrealizowana w Zakładzie Hydrologii WGiSR UW, pod kierunkiem prof. dr hab. M. Gutry-Koryckiej.
- Becker J. S., Dietze H.-J. (1998): *Inorganic mass analysis by mass spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B, 53.
- Beier C., Hansen K., Gundersen P., Andersen B. R., Rasmussen L. (1992): *Long-Term Field Comparison of Ceramic and Poly(tetrafluoroethene) porous Cup Soil Water Samplers*, Environmental Science and Technology, 26, 10.

- Bury W. (1991): *Badanie szybkości migracji znacznika przez lessy jako typowe utwory półprzepuszczalne strefy aeracji*, V Ogólnopolskie Sympozjum. Współczesne Problemy Hydrogeologii, Prace CPBP 04.10.09. Wyd. SGGW-AR, Warszawa.
- Bury W. (1995): *Prognozowanie pionowej migracji zanieczyszczeń konserwatywnych przez utwory przepuszczalne i półprzepuszczalne przy wykorzystaniu znaczników naturalnych i sztucznych*, Współczesne Problemy Hydrogeologii, t. VII, Kraków-Krynica.
- Dwucet K. (2001): *Warunki sedimentacji lessów młodszych górnych w Polsce południowej w świetle analizy mikroform występowania węglanów*, [w:] *Podstawowe profile lessów w Polsce*, II, Wyd. UMCS, Lublin.
- Eijkelkamp Agrisearch Equipment*, 2004 Giesbeek, Holandia.
- Grabowska-Olszewska B. (1988): *Wiązania strukturalne w lessach i ich wpływ na osiadywanie zapadowe*, Przegląd Geologiczny, 36, 2.
- Grabowska-Olszewska B. (red.) (1990): *Metody badań gruntów spoistych*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Grabowska-Olszewska B. (1998): *Geologia stosowana. Właściwości gruntów nienasyconych*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
- Grabowska-Olszewska B., Siergiejew J. M. (1977): *Gruntoznawstwo*, Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- Grigoriewa I. J. (2001): *Mikrostrójenie liosowych porod*, Nauka Interperiodyka, Moskwa.
- Hiscock K. M. (2005): *Hydrogeology. Principles and Practice*, Blackwell Publishing, Oxford.
- Janiec B. (1984): *Wody podziemne w strefie południowo-zachodniej krawędzi Wyżyny Lubelskiej*, Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- Kozaczyk P., Przybyła C. (2001): *Wpływ konfiguracji terenu na zmienność uwilgotnienia gleb*, Zeszyty Problemowe Postępu Nauk Rolniczych, 476.
- Malinowski J. (1964): *Budowa geologiczna i właściwości geotechniczne lessów Roztocza i Kotliny Zamojskiej między Szczepczyszynem i Turobinem*, Prace Instytutu Geologii, 40, Warszawa.
- Maruszczak H. (2000): *Definicja i klasyfikacja lessów oraz utworów lessopodobnych*, Przegląd Geologiczny, 48, 7.
- Mularz S., Rybicki S. (1999): *Geologiczno-inżynierskie uwarunkowania deformacji terenu i szkód budowlanych w staromiejskiej dzielnicy Sandomierza*, Przegląd Geologiczny, 47, 12.
- Myślińska E. (1974): *Wody porowe w gruntach spoistych*, Biuletyn Geologiczny UW, 17.
- Myślińska E. (1990a): *Badanie wód porowych*, [w:] B. Grabowska-Olszewska (red.), *Metody badań gruntów spoistych*, Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- Myślińska E. (1990b): *Woda w gruntach*, [w:] B. Grabowska-Olszewska (red.), *Metody badań gruntów spoistych*, Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- Myślińska E. (2001): *Laboratoryjne badania gruntów*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
- Niezgoda K. (1988): *Strukturalne elementy lessów badane z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM)*, [w:] E. Mycielska-Dowgiałło (red.), *Geneza osadów i gleb w świetle badań w mikroskopie elektronowym*, Wyd. UW, Warszawa.
- Pazdro Z., Kozerski B. (1991): *Hydrogeologia ogólna*, Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- Prenart equipment ApS*, (2004): Wyd. Prenart, Frederiksberg.
- Pye K. (1995): *The Nature, Origin and Accumulation of Loess*, Quaternary Science Review, 14, Elsevier.
- Rybicki S., Frankowski Z., Lendusko P., Sanocki A., Dąbrowski J. (1994): *Badania presjometryczne i wyniki sondowań gruntu w wytypowanych strefach Wzgórz Sandomierskiego oraz badania cech fizyczno-mechanicznych próbek z otworów wiert*

- nicznych i z odkrywki na skarpie zachodniej*, [w:] *Rewaloryzacja i zabezpieczenie obiektów w rejonie Wzgórza Zamkowego w Sandomierzu przed skutkami naturalnych i antropogenicznych procesów geomechanicznych*, Projekt celowy KBN, AGH, Z. Hydrogeologii, Geologii Inżynierskiej i Górniczej, Kraków.
- Rybiński S., Lendusko P., Sanocki A. (1995): *Analiza stateczności skarpy zachodniej na tle rozpoznania geologiczno-inżynierskiego i hydrogeologicznego oraz opracowanie końcowe I zadania badawczego*, [w:] *Rewaloryzacja i zabezpieczenie obiektów w rejonie Wzgórza Zamkowego w Sandomierzu przed skutkami naturalnych i antropogenicznych procesów geomechanicznych*, Projekt celowy KBN, AGH, Z. Hydrogeologii, Geologii Inżynierskiej i Górniczej, Kraków.
- Smalley I. J., Jefferson I. F., Dijkstra T. A., Derbyshire E. (2001): *Some major events in the development of the scientific study of loess*, *Earth-Science Review*, 54, Elsevier.
- Stoch L. (1974): *Minerały ilaste*, Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- Trzciniński J. (1998): *Ilościowa analiza mikrostrukturalna w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) gruntów poddanych oddziaływaniu wody*, [w:] B. Grabowska-Olszewska (red.), *Geologia stosowana. Właściwości gruntów nienasyconych*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
- Ward A. D., Elliot W. J. (1995): *Environmental Hydrology*, Lewis Pub., New York.
- Wenzel W. W., Wieshammer G. (1995): *Suction cup materials and their potential to bias trace material analyses of soil solutions: a review*, *International Journal of Analytical Chemistry*, 59, Amsterdam.
- Zuber A., Motyka J. (1994): *Matrix porosity as the most important parameter of fissured rocks for solute transport at large scales*, *Journal of Hydrology*, 158.

SUMMARY

The results show that chemical composition relocates filtration direction. This process contributes to alteration of geochemical and mechanical characteristics of the media in aeration zone. Its advancement is clearly related to basin surface morphology, that decides about runoff direction.

The loess obtained from the watershed profile (infiltration direction determined by gravity): porosity, area and diameter of pores decrease as depth increases. An increase of infiltrating water mineralization with depth is typical (total dissolved solids).

The loess obtained from the basin slope profile (overland flow and interflow dominate): pore water deficiency was observed, high and disorganized change of analysed parameters below 1.5 m was observed. During two years of research a decrease in concentration of chemical elements in the pore water was observed.

The loess obtained from the basin bottom profile in the blind-drainage area (seasonal surface retention, the ground often reaches full saturation): low mineralization of the pore water. Intense advanced geochemical transformations were observed. For example, typical was removal of calcium from the pore water and disturbance in Fe to Mn ratio (1:1) and pH decrement (7.0 to 5.5).