

Monika Okońska

Ocena migracji wybranych znaczników w porowatym ośrodku hydrogeologicznym na podstawie parametrów wyznaczonych metodą modelowania eksperymentu kolumnowego

The Assessment of the Tracers' Migration in a Groundwater Porous Medium on the Basis of Parameters Determined by the Method of the Column Experiment Modelling

Słowa kluczowe

sorpcjometr kolumnowy, krzywa przejścia, znacznik, model numeryczny, parametry filtracji i migracji

Key words

column sorptiometer, breakthrough curve, tracer, numerical model, filtration and migration parameters

Abstract

During the research a method which would allow identifying the hydrogeological parameters of water filtration and pollutants migration in a groundwater porous medium was worked out. The research procedure concerned the experiments carried out in laboratory conditions and was enable obtaining parameters' values in the laboratory scale. The paper presents a tracers' migration assessment on the basis of hydrogeological parameters determined by the method of the column experiment modelling. Results' correctness was proved by additional analytical calculations, which enabled estimating hydrogeological parameters' values. Obtain results of sorption processes show average intensity of lithium and ammonium ions sorption. The retardation factor of migration R for lithium ions equalled 4 and for ammonium ions it is equalled 8.

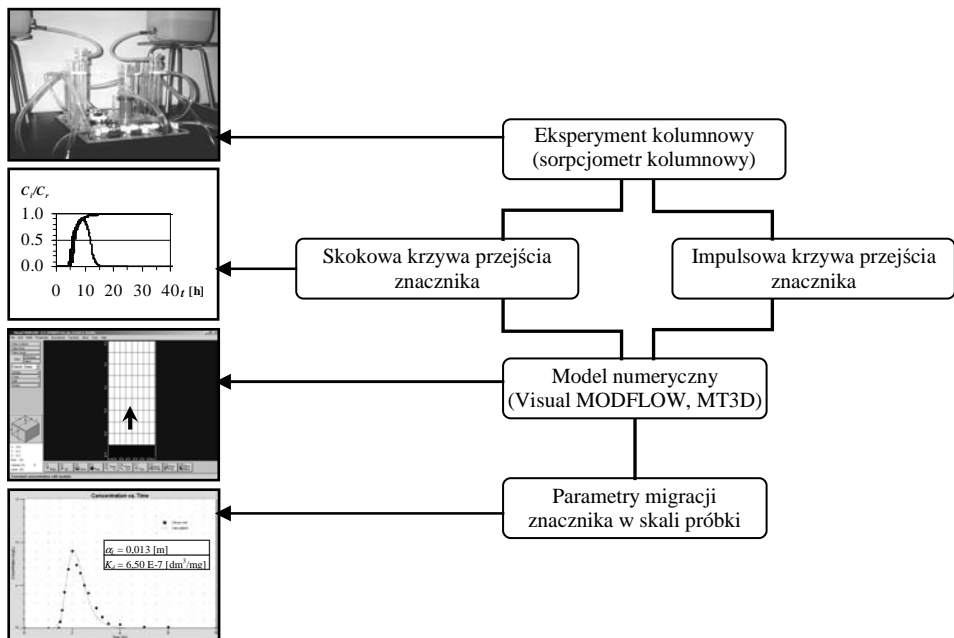
1. Wprowadzenie

W hydrogeologii istotne jest rozpoznanie sposobu przemieszczania się różnych substancji zanieczyszczających w warstwie wodonośnej oraz rozpoznanie możliwości ich usuwania lub rozcieńczenia. Stosowane do prognozowania przemieszczania się zanieczyszczeń rozwiązania analityczne oraz metody symulacji komputerowych wymagają jednak, oprócz zdefiniowania warunków granicznych (brzegowych i początkowych), znajomości parametrów hydrogeologicznych. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń kolumnowych i badań modelowych wypracowano metodę pozwalającą na identyfikację wybranych parametrów filtracji i migracji w porowatym ośrodku hydrogeologicznym w skali laboratoryjnej (Okońska, 2005a). W niniejszym artykule przedstawiono ocenę migracji wybranych substancji na podstawie wyznaczonych metodą modelowania eksperymentu kolumnowego parametrów hydrogeologicznych.

2. Metodyka badań

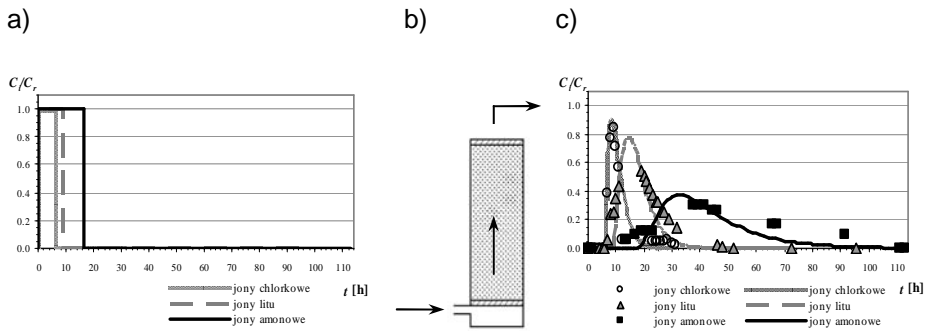
2.1. Badania laboratoryjne

Procedurę badawczą, która umożliwiła uzyskanie parametrów hydrogeologicznych, przedstawiono schematycznie na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat identyfikacji parametrów migracji w skali laboratoryjnej
Figure 1. The scheme of the migration parameters' identification in a laboratory scale

W pierwszym etapie badań przeprowadzono laboratoryjne badania migracji wybranych substancji przez próbki gruntu. Doświadczenia wykonano na sorpcjometrze kolumnowym SK-2000 (Gruszczyński, Małecki, 2002; Okońska 2005b). Badania przeprowadzono na próbkach naturalnych gruntów: piasku średnioziarnistym i piasku drobnoziarnistym, charakteryzujących się nieznaczną zawartością frakcji poniżej 0,071 mm (odpowiednio 0,43% i 6,43%) i niewielką ilością substancji organicznej (< 0,1 g/100 g). Dla każdego rodzaju piasku zarejestrowano krzywe przejścia jonów chlorkowych Cl^- , jonów litu Li^+ i jonów amonowych NH_4^+ . Jony chlorkowe traktowano jako znacznik idealny, ulegający procesom adwekcyjno-dyfuzyjnym. Badania prowadzono stosując iniekcję ciągłą i krótkotrwałą roztworu ze znacznikiem (rys. 2). W wyniku eksperymentów laboratoryjnych uzyskano odpowiednio skokowe i impulsowe krzywe przejścia znaczników przez próbki gruntów. Zarejestrowano łącznie dwanaście krzywych przejścia (Okońska, 2006).



Rysunek 2. Impulsowa krzywa przejścia znacznika przez piasek drobnoziarnisty: a) iniekcja roztworu ze znacznikiem; b) próbka gruntu z zaznaczonym kierunkiem filtracji; c) krzywa przejścia znacznika: punkty - dane doświadczalne, linie - krzywe obliczone numeryczne

Figure 2. Impulse breakthrough curve of tracer through fine sand:

a) an injection of input solution with tracer; b) a ground sample with filtration direction; c) a breakthrough curve of a tracer: points - experimental data, line - the calculated curve

Doświadczenia laboratoryjne przebiegały w warunkach dynamicznych, pod stałym gradientem hydraulicznym I , w warunkach środowiska utleniającego. Przyjęto, że migrację substancji w porowatym ośrodku hydrogeologicznym warunkują przede wszystkim takie procesy, jak: adwekcja, dyspersja hydrodynamiczna oraz adsorpcja. Natomiast kinetykę reakcji chemicznych pominięto, zakładając ich natychmiastowy przebieg. Uwzględniając powyższe warunki oraz brak w obszarze migracji innych źródeł znacznika, przyjęto następujący model matematyczny procesu migracji substancji przez badane próbki gruntów, przekształcając równanie dyspersji (Słownik hydrogeologiczny, 2002) do postaci:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \text{ grad } C) - \text{div}(\bar{U}C) \quad (1)$$

gdzie: R - współczynnik opóźnienia [-]; C - stężenie substancji $C = C(x, y, z, t)$ [mg/dm^3]; D - współczynnik dyspersji całkowitej [m^2/h]; \vec{U} - wektor średniej prędkości przepływu [m/h]; x, y, z, t - współrzędne przestrzenno-czasowe [m], [h].

2.2. Badania modelowe

W drugim etapie badań skonstruowano model numeryczny przy użyciu programów Visual MODFLOW Pro v.3.1 i MT3D99 (Harbaugh i in., 2000; Zheng, 1996). Skonstruowana siatka dyskretyzacyjna zawierała dziesięć kolumn i dziesięć wierszy oraz składała się z dziesięciu warstw obliczeniowych. Czynne bloki siatki charakteryzowały się wymiarami $\Delta x = \Delta y = 5$ mm, $\Delta z = 10$ mm. Zadane w ten sposób parametry modelu pozwoliły odtworzyć w skali 1:1 geometrię próbki gruntu, a w dalszej kolejności warunki eksperymentu laboratoryjnego przeprowadzonego na sorpcjometrze kolumnowym SK-2000. Warunki filtracji wody zarejestrowane w czasie badań kolumnowych zamodelowano za pomocą warunku brzegowego I rodzaju (stałego ciśnienia) w pierwszej i ostatniej warstwie modelu. Migrację poszczególnych znaczników przez próbki piasku odwzorowano, zadając warunek brzegowy I rodzaju (stałej koncentracji) w dolnej warstwie modelu, w postaci dwóch lub trzech okresów dla odpowiednio ciągłej lub krótkotrwałej iniekcji znacznika. Dla każdego z dwunastu eksperymentów skonstruowano jeden model numeryczny.

Spośród podstawowych parametrów charakteryzujących proces migracji substancji w wodach podziemnych do modelu numerycznego wprowadzono wartości parametrów:

- przenoszenia adwekcyjnego (współczynnika filtracji k_x, k_y, k_z , współczynnika porowatości aktywnej n_a oraz współczynnika porowatości całkowitej n);
- dyfuzji i dyspersji hydrodynamicznej (współczynnika dyfuzji molekularnej D_M , stałej dyspersji podłużnej α_L i poprzecznej α_T);
- sorpcji (stałej podziału K_d).

Wartości parametrów filtracji wody przez próbkę gruntu zadano na podstawie pomiarów wykonanych podczas badań laboratoryjnych na sorpcjometrze kolumnowym, a także na podstawie danych uzyskanych w wyniku przeprowadzonych badań porozymetrycznych (Okońska, 2006). Założona jednorodność próbki gruntu w kierunku x, y oraz z umożliwiła wprowadzenie jednej wartości współczynnika filtracji $k_x = k_y = k_z = k$. Zgodność bilansu przepływu wody z uzyskanym podczas eksperymentu laboratoryjnego sprawdzano przy użyciu modułu ZONE BUDGET, weryfikując współczynnik filtracji w granicach błędów pomiarowego metody ($\pm 10\%$). Podstawą kalibracji modelu hydrochemicznego było porównanie krzywych przejścia (skokowych oraz impulsowych) obliczonych na modelu numerycznym z krzywymi przejścia eksperymentalnymi (rys. 2). Model tarowano metodą kolejnych przybliżeń. W procesie tarowania uzyskano parametry dyspersji i sorpcji. Przyjęto, że wartości stałych dyspersji poprzecznych α_x oraz α_y są równe zero, ponieważ iniekcja znacznika w czasie badań na sorpcjometrze kolumnowym przeprowadzona została przez całą powierzchnię próbki gruntu. Założono ponadto zerową wartość współczynnika dyfuzji D_M ze względu na dominujący wpływ dyspersji hydrodynamicznej nad procesami dyfuzji podczas migracji znacznika. Przy modelowaniu migracji znacznika idealnego (jonów

chlorkowych) kalibracji podlegała jedynie stała dyspersji podłużnej α_L . W przypadku jonów litu oraz jonów amonowych kalibracji podlegała, oprócz stałej dyspersji podłużnej α_L , również stała podziału K_d . W modelu założono liniową zależność pomiędzy stężeniem sorbowanego składnika w roztworze i w skale, zgodnie z równaniem izotermy Henry'ego. W przypadku znaczników ulegających sorpcji w modelu hydrochemicznym należało również zdefiniować wartość gęstości objętościowej szkieletu gruntowego ρ_d .

Zgodność wyników obliczeń numerycznych z pomiarami eksperymentalnymi oceniano według sformułowanych czterech wskaźników zgodności, dla których przyjęto własne kryteria (Okońska i in., 2004; Okońska, 2006).

3. Wyniki badań

W wyniku kalibracji modeli numerycznych uzyskano wartości parametrów dyspersji hydrodynamicznej i parametrów sorpcji. We wszystkich przypadkach uzyskano założoną z wyznaczonymi kryteriami zgodność wyników obliczeń numerycznych z pomiarami eksperymentalnymi (tab. 1).

Wyznaczone w procesie kalibracji modelu numerycznego wartości stałej dyspersji podłużnej α_L oraz wartości parametrów sorpcji dla piasku średnioziarnistego i drobnoziarnistego zestawiono w tabeli 1. Dla obu gruntów uzyskano wartości stałej dyspersji podłużnej α_L rzędu kilkunastu mm. Wartość średnia zanotowana dla piasku średnioziarnistego wynosi 0,010 m. Natomiast dla piasku drobnoziarnistego średnia wartość stałej dyspersji podłużnej α_L wyniosła 0,024 m. W tym przypadku jednak dyskusyjne są wyniki uzyskane dla skokowych krzywych przejścia. Podczas kalibracji modelu stwierdzono, że w pewnych zakresach wartości stałej α_L (zazwyczaj 0,00-0,03 m) model w przypadku utworów drobnoziarnistych wykazuje małą wrażliwość, nie reagując na zadawane wielkości stałej dyspersji podłużnej. Nie zanotowano takich trudności przy kalibracji krzywych przejścia rejestrowanych metodą impulsową. Po odrzuceniu niepewnych wartości stałej dyspersji podłużnej α_L średnia wartość tego parametru dla piasku drobnoziarnistego wyniosła 0,017 m.

Wartości stałej podziału dla liniowej izotermy sorpcji K_d wyznaczono dla jonów litu i jonów amonowych w procesie kalibracji modelu numerycznego, natomiast zamieszczone w tabelach wartości współczynnika opóźnienia R obliczono na podstawie wartości stałych podziału K_d , uzyskanych w wyniku modelowania (Okońska, 2006).

Otrzymane wyniki modelowania procesów sorpcyjnych świadczą o średniej intensywności sorpcji jonów litu i średniej do dużej intensywności sorpcji jonów amonowych (Osmęda-Ernst, Witczak, 1991). Średnia wartość współczynnika opóźnienia migracji R dla jonów litu wynosi 4,00 (od 3,73 do 4,25), natomiast dla jonów amonowych 7,93 (od 5,50 do 13,14). Porównanie wartości współczynników opóźnienia R badanych jonów dla danego rodzaju gruntu pozwala wyznaczyć szereg intensywności sorpcji poszczególnych jonów: $\text{Li}^+ < \text{NH}_4^+$. Jest to prawidłowość zauważalna w przypadku obu rodzajów gruntu. Praktycznie nie dostrzegalne jest zróżnicowanie wartości współczynnika opóźnienia R rozpatrywane dla jonów litu i dwóch rodzajów piasku. Jony amonowe najszybciej migrują przez próbkę

piasku średnioziarnistego, a zdecydowanie wolniej przemieszczają się przez próbkę piasku drobnoziarnistego.

Tabela 1. Wartości parametrów migracji określone na podstawie krzywych przejścia przez piasek średnioziarnisty i piasek drobnoziarnisty.

Objaśnienia: r - współczynnik korelacji; $nRMS$ - znormalizowany błąd RMS; α_L - stała dyspersji podłużnej; K_d - stała podziału dla liniowej izotermy sorpcji; R - współczynnik opóźnienia.

Table 1. Migration parameters' values received on the basis of the breakthrough curves through semi-coarse sand and fine sand.

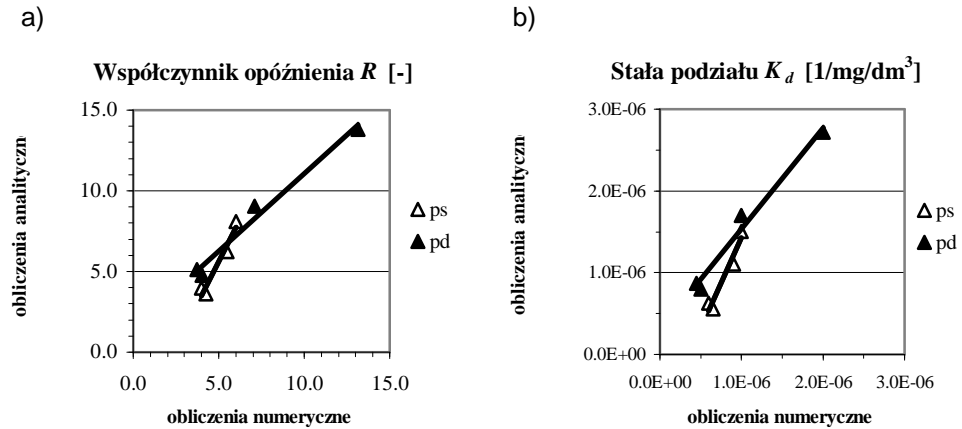
Explanation: r - a correlation coefficient; $nRMS$ - normalized root mean square; α_L - a longitudinal dispersivity; K_d - a distribution coefficient for a linear adsorption; R - a retardation factor.

Rodzaj jonu	Metoda	Wskaźniki zgodności*		Model numeryczny			Obliczenia analityczne	
		r	$nRMS$	α_L	K_d	R	K_d	R
		[-]	[%]	[m]	[1/mg/dm ³]	[-]	[1/mg/dm ³]	[-]
PIASEK ŚREDNIOZIARNISTY								
Jony chlorkowe	skokowa	0,999	2,436	0,005	-	-	-	-
	impulsowa	0,982	11,500	0,007	-	-	-	-
Jony litu	skokowa	0,999	2,257	0,014	6,00E-07	4,00	6,29E-07	3,97
	impulsowa	0,989	5,286	0,013	6,50E-07	4,25	5,55E-07	3,62
Jony amonowe	skokowa	0,996	4,979	0,007	1,00E-06	6,00	1,51E-06	8,11
	impulsowa	0,983	9,150	0,013	9,00E-07	5,50	1,11E-06	6,23
PIASEK DROBNOZIARNISTY								
Jony chlorkowe	skokowa	0,998	2,863	0,030	-	-	-	-
	impulsowa	0,952	13,483	0,018	-	-	-	-
Jony litu	skokowa	0,990	8,540	0,029	4,50E-07	3,73	8,69E-07	5,10
	impulsowa	0,921	18,730	0,010	5,00E-07	4,04	7,96E-07	4,76
Jony amonowe	skokowa	0,991	5,404	0,033	1,00E-06	7,07	1,70E-06	9,03
	impulsowa	0,937	14,621	0,022	2,00E-06	13,14	2,72E-06	13,83

*Wybrane wskaźniki zgodności krzywych obliczonych z doświadczalnymi.

W celu weryfikacji wartości parametrów otrzymanych w procesie kalibracji modelu numerycznego, przeprowadzono sprawdzające obliczenia analityczne (tab. 1) (Domenico, Schwartz, 1998; Kleczkowski, 1984). Punktem wyjścia obliczeń analitycznych były uzyskane podczas doświadczeń laboratoryjnych krzywe przejścia. Uzyskano dobrą zgodność wyników badań modelowych z przybliżonymi obliczeniami analitycznymi, co świadczy o

poprawnie przeprowadzonej kalibracji modelu numerycznego i wiarygodności otrzymanych wartości parametrów migracji (rys. 3).



Rysunek 3. Porównanie wartości parametrów sorpcji wytarowanych na modelu numerycznym i obliczonych wzorami analitycznymi:

a) porównanie wartości współczynnika opóźnienia R ; b) porównanie wartości stałej podziału dla liniowej izotermy sorpcji K_d

Figure 3. Comparison of the sorption parameters' values obtained on a numerical model and calculated by analytical solutions:

a) comparison of a retardation factor R value; b) comparison of a distribution coefficient for a linear adsorption K_d value

Wyniki analizy porównawczej wartości parametrów sorpcji obliczonych wzorami analitycznymi y w stosunku do wartości wytarowanych na modelu numerycznym x przedstawiono w tabeli 2, w postaci parametrów regresji liniowej $y = ax + b$. W przypadku piasku drobnoziarnistego przy porównaniu zarówno wartości współczynnika opóźnienia R , jak i wartości stałych podziału K_d , współczynnik kierunkowy a krzywej regresji przyjął wartości bliskie jedności. Dla piasku średnioziarnistego parametr ten wskazał na uzyskanie przeciętnie dwukrotnie wyższej zmiany wartości parametrów sorpcji obliczonych analitycznie w stosunku do zmiany wartości wytarowanych na modelu numerycznym. W obu przypadkach współczynnik determinacji R^2 określił istotny związek między badanymi zmiennymi: od 0,94 dla piasku średnioziarnistego do 0,98 dla piasku drobnoziarnistego.

Ze względu na niewielkie rozmiary kolumny filtracyjnej nie można było oszacować wartości stałej dyspersji podłużnej α_L za pomocą niektórych podawanych w literaturze zależności (np. Xu i Ecksteina, 1995). Przybliżenie wartości tego parametru uzyskano przez zastosowanie reguły podawanej w pracy Appelo, Postma (1999) oraz Małeckiego i in. (2006):

$$\alpha_L = 0,1x \quad (2)$$

gdzie: α_L - stała dyspersji podłużnej [m]; x - długość drogi migracji [m].

Tabela 2. Parametry regresji liniowej $y = ax + b$.

Objaśnienia: a - współczynnik kierunkowy, b - przesunięcie, R^2 - współczynnik determinacji.

Table 2. Parameters of the linear regression $y = ax + b$.

Explanation: a - gradient, b - shift, R^2 - determination coefficient.

Rodzaj gruntu	Współczynnik opóźnienia R			Stała podziału K_d		
	a	b	R^2	a	b	R^2
Piasek średnioziarnisty	2,11	- 4,95	0,94	2,24	- 8E-07	0,94
Piasek drobnoziarnisty	0,96	1,46	0,98	1,23	3E-07	0,98

Zakładając długość drogi migracji znacznika w kolumnie jako $x = 10$ cm, otrzymano przybliżoną wartość α_L równą 0,01 m. Można przyjąć, że wykonane tym sposobem oszacowanie wartości stałej depresji podłużnej α_L pozytywnie weryfikuje co do rzędu wielkości wartości tego parametru wyznaczone podczas kalibracji modelu numerycznego.

Pewne trudności może nastęrczać umiejscowienie rezultatów badań na tle wyników doświadczeń przeprowadzonych przez innych badaczy. Badania migracji jonów litu i jonów amonowych przez utwory piaszczyste są nieliczne, a porównanie wyników jest tym trudniejsze, że w procesach migracji substancji istotną rolę odgrywają warunki środowiska, w którym przebiega badanie oraz skład mineralogiczny gruntu.

4. Podsumowanie

W trakcie badań stwierdzono, iż przy wyznaczaniu wartości parametrów hydrogeologicznych i ocenie migracji znaczników przez próbki gruntów znaczenie ma:

- dokładność przeprowadzonych pomiarów przepływu wody podczas doświadczeń;
- precyzyjne wyznaczenie czasu pojawienia się znacznika w roztworze wyjściowym w trakcie eksperymentów kolumnowych, a w przypadku badań prowadzonych metodą impulsową, również maksymalnej koncentracji znacznika w roztworze wyjściowym;
- dokładność odwzorowania geometrii próbki gruntu na modelu numerycznym;
- zmieniające się w czasie eksperymentu warunki doświadczenia (np. odczynu pH, wartości współczynnika filtracji k), których nie uwzględnia model, a które mogą spowodować ograniczenie migracji znacznika;
- przyjęcie właściwego schematu procesów migracji;
- właściwy dobór zależności opisującej procesy sorpcyjne (izotermy sorpcji);
- algorytmizacja procesu kalibracji modelu.

Literatura

- Appelo C.A.J., Postma D., 1999: *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A.Balkema, Rotterdam, Brookfield.
- Domenico P.A., Schwartz F.W., 1998: *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Gruszczynski T., Małecki J.J., 2002: *Zastosowanie modelu numerycznego do wyznaczania stałych równania Langmuira na podstawie doświadczenia dynamicznego*. Prz. Geol. 50 (10/2): 999-1003.
- Harbaugh A.W., Banta E.R., Hill M.C., McDonald M.G., 2000: *MODFLOW-2000, the U.S. geological survey modular. Ground-water model - user guide to modularization. Concepts and the ground-water flow process*. U.S. Geological Survey.
- Kleczkowski A.S. (red.), 1984: *Ochrona wód podziemnych*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Małecki J.J., Nawalany M., Witczak S., Gruszczynski T., 2006: *Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska*. UW Wydział Geologii, Warszawa.
- Okońska M., 2005a: *Identyfikacja parametrów migracji zanieczyszczeń w porowym ośrodku wodonośnym metodą zmiany koncentracji znacznika*. Rozprawa doktorska, Arch. UAM, Poznań.
- Okońska M., 2005b: *Identyfikacja parametrów migracji jonów litu przez złożę piaszczyste na podstawie tarowania modelu kolumny filtracyjnej*. [W]: Sadurski A., Krawiec A. (red.) „Współczesne Problemy Hydrogeologii”, t. XII, Wyd. Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, s. 523-529.
- Okońska M., 2006: *Identyfikacja parametrów migracji zanieczyszczeń w porowatym ośrodku hydrogeologicznym metodą modelowania eksperymentu kolumnowego*. Geologos 9, Monographiae 3, Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań.
- Okońska M., Kasztelan D., Marciniak M., 2004: *Uwarunkowania dyskretyzacji obszaru dla modelu migracji znaczników przez próbkę gruntu*. [W]: Gurwin J., Staško S. (red.) „Hydrogeologia. Modelowanie przepływu wód podziemnych”, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, s. 185-195.
- Osmęda-Ernst E., Witczak S., 1991b: *Parametry migracji wybranych zanieczyszczeń w wodach podziemnych*. [W]: Kleczkowski A.S. (red.) „Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań”, CPBP 04.10., Ochrona i Kształtowanie Środowiska Przyrodniczego nr 56, Wyd. SGGW-AR, Warszawa, s. 201-216.
- Słownik hydrogeologiczny*, 2002. Dowgiałło J, Kleczkowski A.S., Macioszczyk T, Rózkowski A. (red.). Wyd. PIG, Warszawa.
- Xu M., Eckstein Y., 1995: *Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and field scale*. Ground Water 33 (6): 905-908.
- Zheng Ch., 1996: *MT3D99 a modular 3D multispecies transport simulator. User's Guide*. S.S. Papadopoulos & Associates.