

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN-POLONIA

VOL. XLIV/XLV,8

SECTIO B

1989/1990

Zakład Hydrografii Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi UMCS

Bronisław JANIEC

**Układy węglanowe a depozycje CaCO_3
w wodach naturalnych Roztocza Zachodniego (SE Polska)**

Carbonate Systems and CaCO_3 Depositions in the Natural Waters of the Western Roztocze (SE Poland)

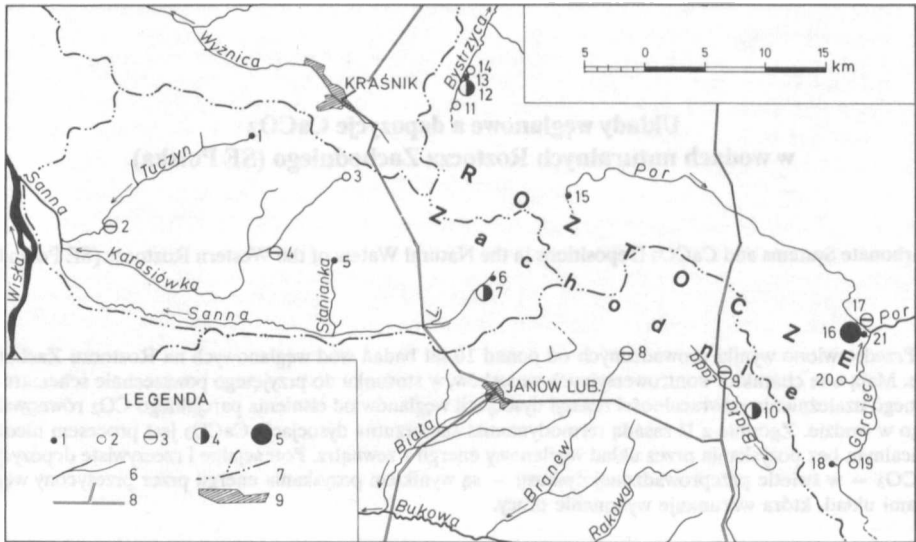
Przedstawiono wyniki prowadzonych od ponad 10 lat badań wód węglanowych na Roztoczu Zachodnim. Mają one charakter kontrowersyjnych wniosków, w stosunku do przyjętego powszechnie schematu – pełnego uzależnienia odwracalności reakcji dysocjacji węglanów od ciśnienia parcyjnego CO_2 równowężnego w wodzie. Zgodnie z II zasadą termodynamiki samorzutna dysocjacja CaCO_3 jest procesem nieodwracalnym bez pozyskania przez układ węglanowy energii z zewnątrz. Potencjalne i rzeczywiste depozycje CaCO_3 – w świetle przeprowadzonej dyskusji – są wynikiem pozyskania energii przez przesycony węglanami układ, która warunkuje wykonanie pracy.

W literaturze dotyczącej hydrochemii węglanów często ekstrapoluje się wyniki badań laboratoryjnych, odnoszących się do czystego kalcytu (układ idealny: $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CaCO}_3$), na bardziej skomplikowane warunki dysocjacji i depozycji CaCO_3 w środowisku naturalnym.

W artykule zwrócono uwagę na stany równowag dynamicznych w wodach źródłanych poprzez charakterystykę koncentracji głównych jonów, ich współczynników aktywności, siły jonowej roztworów, przewodności właściwej, odczynów pH pomierzonych i pH równowagi oraz wskaźnika nasycenia kalcytem i potencjału termodynamicznego. Badano również wymienione parametry w rzekach zasilanych przez te źródła w okresach odpływu podziemnego. Śledzono stabilność i zmienność parametrów wód zmieniających warunki układu: z zamkniętego na otwarty (źródło-rzeka). Wykonano analizy wód rzecznych w celu określenia ewentualnych zmian w składzie jonowym przesyconych węglanami roztworów, które dokumentowałyby domniemane depozycje CaCO_3 w korytach cieków. Badania prowadzono metodą analizy miareczkowej, potencjometrycznie i konduktometrycznie.

CHARAKTERYSTYKA REGIONU

Terenem badań było Roztocze Zachodnie o powierzchni około 500 km², położone w SE Polsce (ryc. 1). W regionie tym występuje ponad 100 źródeł, które drenują kredowe i trzeciorzędowe – mioceńskie piętro wodonośne. Geologicznie jest to fragment niecki lubelsko-duńskiej. W orogenezie alpejskiej (faza laramijska i późniejsza) część SE tej niecki uległa antyklinalnemu wygięciu, podniesieniu i zdyslokowaniu. W następstwie tych zaburzeń, procesów denudacji i współczesnych ruchów wypiętrzających powstał wał Roztocza oraz przylegająca od południa listwa utworów mioceńskich.



Ryc. 1. Źródła kredowe i rzeki Roztocza Zachodniego; 1-5 – położenie źródeł i ich wydajności w okresie badań: 1 – poniżej 10 dm³ x s⁻¹; 2 – 10–50 dm³ x s⁻¹; 3 – 50–100 dm³ x s⁻¹; 4 – 100–200 dm³ x s⁻¹; 5 – ponad 200 dm³ x s⁻¹; 6 – sieć rzeczna; 7 – ważniejsze działy wodne; 8 – główne drogi; 9 – miasta

Cretaceous springs and the river net in the Western Roztocze; 1-5 – location of Cretaceous springs and their output in the period of studies: 1 – below 10 dm³ x s⁻¹; 2 – 10–50 dm³ x s⁻¹; 3 – 50–100 dm³ x s⁻¹; 4 – 100–200 dm³ x s⁻¹; 5 – over 200 dm³ x s⁻¹; 6 – river net; 7 – more important watersheds; 8 – main roads; 9 – towns

Spośród kilkudziesięciu źródeł drenujących opoki i margle kredowe objęto pomiarami 21 (ryc. 1). Źródła położone są w dnach głęboko wciętych dolin lub u podnóży zboczy dolinnych. W pierwszym przypadku są to źródła ascensyjne (źródło nr 2, 16, 17), w drugim zaś – descensyjne. Deniwelacje między wąskimi dnami dolin rzecznych i obszarami wierzchwinowymi dochodzą do 100 m. Zwierciadło wód podziemnych nie jest współkształtne z powierzchnią topograficzną. W wyniku tego średnie głębokości do wody w zlewniach dochodzą lub przekraczają 35 m, a maksymalne – 60 m.

Tab. 1. Właściwości fizyczne i cechy chemiczne wód wybranych źródeł i rzek Roztocza Zachodniego
The more important physical and chemical characteristics of the waters of the selected springs and rivers in the Western Roztocze

Obiekt nr	Koncentracja mval x dm ⁻³ Concentration meq x dm ⁻³		Współczynnik aktywności Activity coefficient		Siła jonowa Ionic strength μ mol x dm ⁻³	Przewodność włas. Specific conductance (t=10°C) $\mu S \times cm^{-1}$	pH		Wskaźnik nasylenia kalcylem Satura- tion index of Calcite SI _c	Potencjał termody- namiczny Thermo- dynamic potential ΔG kcal x mol ⁻¹
	HCO ₃	Ca ²⁺	HCO ₃	Ca ²⁺			Pom. Measured	Obi. Computed		
Źródła:										
Springs										
1	5,15	4,36	0,913	0,705	8,103 x10 ⁻³	347	7,20	7,22	+0,086	-0,107
5	4,72	4,36	0,915	0,712	7,596 x10 ⁻³	329	7,24	7,17	+0,090	-0,104
6	5,39	4,50	0,912	0,700	8,450 x10 ⁻³	372	7,19	7,19	+0,109	-0,076
7	5,48	4,72	0,911	0,698	8,650 x10 ⁻³	380	7,14	7,16	+0,106	-0,105
8	5,35	4,55	0,911	0,700	8,492 x10 ⁻³	363	7,17	7,19	+0,089	-0,100
9	5,80	4,97	0,909	0,693	9,087 x10 ⁻³	396	7,12	7,13	+0,121	-0,070
12	4,90	4,35	0,914	0,707	7,965 x10 ⁻³	363	7,25	7,25	+0,115	-0,070
16	6,49	5,42	0,905	0,681	1,015 x10 ⁻²	449	7,03	7,05	+0,103	-0,070
Rzeki										
Rivers										
Sanna	5,08	4,44	0,913	0,703	8,210 x10 ⁻³	351	7,97	7,22	+0,859	+0,893
Por	6,00	5,24	0,904	0,680	1,010 x10 ⁻²	444	8,04	7,30	+1,072	+1,181

Roztocze Zachodnie jest jednym z najzasobniejszych w wodę regionów Polski. Wydajności niektórych źródeł przekraczają 100, a nawet $300 \text{ dm}^3 \times \text{s}^{-1}$ (źródło nr 16). Źródła największe to wypływy typu wywierzyiskowego.

Strefa aeracji badanych zlewni cechuje się wyraźną dwudzielnością litologiczną. Dolna część profilu to głównie opoki i margle górnej kredy, natomiast część stropową tworzą luźne skały plejstocefskie – często lessy i utwory lessopodobne. Zagadnienie dysocjacji węglanów w wodach kontaktujących się z tymi utworami w okresie infiltracji zostało przedyskutowane na podstawie badań laboratoryjnych i eksperymentu polowego (B. J a n i e c 1983, 1984, 1987).

Roztocze Zachodnie jest obszarem dosyć intensywnie denudowanym chemicznie ($45\text{--}50 \text{ ton} \times \text{km}^{-2} \times \text{rok}^{-1}$). Brak typowych form krasu podziemnego i powierzchniowego jest wynikiem struktury i składu chemicznego skał (szkielety krzemionkowe w opokach).

Wpływ zanieczyszczeń obszarowych na zmiany składu chemicznego wód Roztocza Zachodniego jest niewielki (opady atmosferyczne, niewielki stopień chemizacji tradycyjnej gospodarki rolnej). Według polskich i europejskich norm jakość wód pochodzących z tych źródeł kwalifikuje je do I klasy czystości. Pod względem składu chemicznego są to wody proste, dwuwęglanowo-wapniowe. Podstawowe parametry fizyczno-chemiczne wód wybranych 8 (spośród 21) źródeł ilustruje tab. 1. W zestawieniu tym zaprezentowano przykładowo również wyniki badań wód z dwu rzek tego regionu. W okresie odpływu podziemnego, stanowiącego około 80% modułu całkowitego odpływu (Z. M i c h a l c z y k 1986), rzeki Roztocza Zachodniego zasilane są niemal wyłącznie punktowo przez źródła. Dlatego istnieje możliwość śledzenia zmian cech fizyczno-chemicznych wód źródłanych, które biorą udział w odpływie powierzchniowym w ciekach.

W tab. 1 zestawiono wartości uśrednione z kilkudziesięciu serii pomiarów. Uzupełnieniem tych danych jest informacja, że zarówno wody źródeł, jak również rzeczne w okresach zasilania podziemnego cechują się małą zmiennością czasową głównych cech jakościowych. Dobrym wskaźnikiem tego stanu są odchylenia standardowe. W przypadku jonu HCO_3^- wynoszą one 0,035–0,193. Kation Ca^{2+} ma odchylenia standardowe od 0,066 do 0,175, przewodność właściwa (w $t=10^\circ\text{C}$) w granicach 2,65–6,15.

ŹRÓDŁA

Wody wypływające w źródłach Roztocza Zachodniego nasycają się węglanami w warunkach przewagi układu zamkniętego (D. L a n g m u i r 1971, P. D e i n e s et al. 1974). W systemie zamkniętym zakłada się, że pH inicjalne wody jest wskaźnikiem poziomu zrównoważenia zawartości bezwodnika kwasu węglowego z ciśnieniem cząstkowym pCO_2 rezerwuaru, lecz woda jest odizolowana od tego rezerwuaru, zanim rozpoczęło się rozpuszczanie węglanów. W układzie zamkniętym przyjmuje się też, że rozpuszczalność kalcytu „wywołana” jest tylko zmianami pH. Oznacza to, że odczyn wody jest funkcją względnych (procentowych) aktywności chemicznych H_2CO_3 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$), HCO_3^- , CO_3^{2-} , zawartych w wodzie (H. R o q u e s 1962, s. 241, J. D. H e m 1985, s. 107). Zróżnicowanie poziomu mineralizacji całkowitej, w tym głównie pary jonowej Ca-HCO_3 , uwarunkowane

jest przestrzennym zróżnicowaniem rozpuszczalności skał kredowych oraz rozprzestrzenieniem pokrywy lessów węglanowych (J. M a l i n o w s k i 1964, H. M a r u s z c z a k 1972, B. J a n i e c 1984, 1987).

Odczyn wód źródłanych mierzono pH-metrem sieciowym OP-205/1 firmy Radelkis. Z zestawionych wyników badań (tab. 1) należy wnosić, że niższym wartościom pH odpowiadają zawsze wyższe wartości produktów dysocjacji CaCO₃. Z krzywych rozpuszczalności kalcytu H. Roquesa i Stchouzkoy-Muxart (T. M u x a r t , P. B i r o t 1977, s. 96) oraz J.D. H e m a (1985, plate 2a i 2b), na które nanoszono dane, wynika, że są to odczyny wskazujące na stan dynamicznej równowagi węglanowej w układzie zamkniętym. W cyklu rocznym i w okresie wieloletnim notowane wahania odczynów w poszczególnych źródłach wynoszą od 0,04 do około 0,4 jednostki pH, przy czym w okresie późnego lata i jesieni wskaźnik ten sygnalizuje często stan słabego przesylenia węglanami. Należy przy tym podkreślić, że odczyn pH jest czułym parametrem stanu równowagi węglanowej, gdyż przy każdej zmianie ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla w wodzie czas konieczny dla odzyskania równowagi relacji pCO₂-pH mierzony jest w minutach.

Wartości pH obliczonego (tab. 1) dla wód poszczególnych źródeł określono wzorem J.D. H e m a (1961), wykorzystując empirycznie uzyskane wartości Ca²⁺ i HCO₃⁻:

$$\text{pH (obliczone)} = -\log \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]}{K_{\text{eq}}} \quad (1)$$

Dla temperatury naturalnej wód ($t = 10^\circ\text{C}$) przyjęto wartość $K_{\text{eq}} = 1,22 \times 10^2$.

Zdaniem J.D. H e m a (1961) obliczone pH należy zweryfikować (in plus) o –wartość Δ pH, wynikającą ze współczynników aktywności (γ) Ca²⁺ i HCO₃⁻. Współczynnik aktywności zwiększa obliczone pH o wartość:

$$\Delta \text{pH} = -\log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} \quad (2)$$

Z tab. 1 wynika, że we wszystkich badanych źródłach wartości pH z pomiarów potencjometrycznych i uzyskane na drodze obliczeń są identyczne lub bardzo zbliżone. Stwierdzone różnice są dwukierunkowe i wynoszą zaledwie od -0,07 do +0,02 jednostki pH. Zgodność wyników utwierdza w przekonaniu o nasyceniu wód źródłanych kalcytem.

W celu określenia wskaźnika nasycenia wody kalcytem – SI_c – wykorzystano formułę zaproponowaną przez D. L a n g m u i r a (1971):

$$\text{SI}_c = \log \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_s} \quad (3)$$

W obliczeniach tych przyjęto wartość stałej iloczynu rozpuszczalności kalcytu K_s, jako średnią z wyników H. R o q u e s a (1964), R.L. J a c o b s o n a i D. L a n g m u i r a (1974) i R.G. P i c k n e t t a (1973). Dla temperatury $t = 10^\circ\text{C}$ wartość K_s wynosi $3,9355 \times 10^{-9}$ (mol x dm⁻³).

Propozycja rozważenia takiego sposobu określenia wskaźnika nasycenia wód kalcytem wynika z potrzeby uwzględnienia aktywności jonów, które o tym nasyceniu decydują.

Wody wszystkich badanych źródeł mają wskaźniki SI_c w przedziale od +0,032 do +0,115, a nawet w jednym przypadku +0,121. Zatem, wszystkie wody badanych źródeł są – według tego kryterium – nasycone produktami $CaCO_3$.

Dysocjacja węglanu wapnia należy do procesów przebiegających samorzutnie, bez zewnętrznych sił napędowych. Występuje tu tendencja do wyrównywania wielkości intensywnych (energetycznej i entropowej – druga zasada termodynamiki), która sprowadza się do stwierdzenia, że zachodzący w przyrodzie proces zdąża do osiągnięcia przez układ stanu równowagi, któremu towarzyszy wzrost entropii. Entropia jest miarą stopnia nieuporządkowania przejawiającego się w przejściu atomów uporządkowanych w sieci krystalicznej $CaCO_3$ do roztworu w formie jonowej o znacznym stopniu nieuporządkowania. Bieg procesów dysocjacji węglanu wapnia określa zmniejszanie tak zwanego potencjału termodynamicznego Gibbsa, ΔG (energii swobodnej Gibbsa). Zgodnie z konwencją znakową ΔG ma wartości ujemne w przypadku procesów samorzutnych, natomiast dla reakcji wymuszonych – dodatnie.

Zamieszczone w tab. 1 dane ΔG odnoszące się do źródeł mają znaki ujemne, ale wartości te są małe. Wynoszą one od $-0,07$ do $-0,107$ kcal \times mol $^{-1}$ \times dm $^{-3}$. Jak wynika z zapisu, wartości potencjału termodynamicznego Gibbsa odnoszą się do stężenia jednostkowego (mol \times dm $^{-3}$). Średnie stężenie przereagowanego substratu $CaCO_3$ w wodach źródeł Roztocza Zachodniego wymienionych w tab. 1 wynosi około $2,33 \times 10^{-3}$ mol \times dm $^{-3}$. Stąd obliczone w jednostkach niekonwencjonalnych wartości ΔG zawarte są w przedziale $0,16$ – $0,25$ cal na dm 3 wody. Oznacza to, że praktycznie wody źródlane tkwią w stanie równowagi termodynamicznej; układ przejawia najniższą energię swobodną i najwyższą entropię.

Reasumując dotychczasowe rozważania należy podkreślić, że uzyskano obiektywną informację o nasyceniu węglanami wapnia wód źródłanych Roztocza Zachodniego czterema niezależnymi sposobami:

- 1) przez potencjometryczne określenie pH jako funkcji aktywności chemicznej Ca^{2+} , HCO_3^- i H_2CO_3 ,
- 2) metodą obliczenia pH równowagi,
- 3) w wyniku określenia wskaźnika nasycenia wody kalcylem (SI_c),
- 4) przez obliczenie wartości potencjału termodynamicznego (energii swobodnej) Gibbsa – ΔG .

W kolejnej fazie obiegu przyrodniczego wody źródlane biorą udział w odplywie powierzchniowym.

WODY RZECZNE

Główny grzbiet Roztocza Zachodniego jest lokalnym działem wodnym (ryc. 1), rozdzielającym dorzecze Wieprza (zlewnie Bystrzycy, Poru i Gorajca), Wyźnicy, Sanny i Sanu (Biała Łada, Bukowa z dopływami). Rzeki roztoczańskie biorą najczęściej początek od okazałych źródeł lub też są zasilane przez takie wypływy na trasie swego biegu. Zasobne kredowe piętro wodonośne i szczelinowo-warstwowy charakter dróg krążenia wód uzasadniają istnienie wydajnych źródeł o niskich wskaźnikach zmienności wieloletniej Mailleta (B. Janiec 1984, B. Janiec, Z. Michalczyk 1986). W okresach zasilania podziemnego rzeki badane-

go regionu zasilane są niemal całkowicie punktowo – przez źródła. Stwarza to możliwość śledzenia zmian cech jakościowych wód źródłanych w czasie ich przepływu grawitacyjnego w korytach rzecznych. W badaniach tych zmian zwrócono szczególną uwagę na równowagi węglanowe w warunkach przejścia wód z układu zamkniętego do otwartego.

W modelu układu otwartego (P. D e i n e s i in. 1974) proces ługowania przejawia się w rozpuszczaniu skał węglanowych w obecności fazy gazowej o stałym ciśnieniu cząstkowym CO₂. Zbiornik, w którym zachodzą te procesy, jest w założeniu duży i jednorodny, a rozpuszczanie substratów powoduje ciągłą zmianę składu chemicznego wody, co wyraża się we wzroście wartości pH. Względne proporcje H₂CO₃, HCO₃⁻ i CO₃²⁻ zmieniają się w zależności od odczynu wody, a poprawnie – pH jest wskaźnikiem względnych proporcji tych składników zawartych w wodzie.

W przypadku badanych wód pojęcie układu otwartego należy jednak odnieść do innego procesu, związanego z „przystosowaniem się” równowagi węglanowej ukształtowanej w izolowanych warunkach podziemnej fazy obiegu do warunków wynikających z kontaktu tych wód z atmosferą w czasie przepływu w korytach rzecznych. W miarę przepływu postępuje degazacja dwutlenku węgla z wody (tzw. CO₂ równoważnego z węglanami), z tendencją do wyrównywania ciśnienia parcjalnego tego gazu względem CO₂ atmosferycznego.

Zgodnie z prawem Henry’ego, które stanowi, że stężenie gazu w roztworze jest proporcjonalne do jego prężności cząstkowej nad roztworem, pCO₂ w wodach rzecznych pochodzenia źródłanego wyraźnie zmniejsza się (kilkudziesięciokrotnie). W przypadku badanych wód należy ponadto uwzględnić odstępstwo od prawa Henry’ego określające prawidłowość, że obecność jonów w roztworze wodnym zmniejsza rozpuszczalność gazu niezależnie od jego natury.

Samorzutny proces wyrównywania ciśnień cząstkowych CO₂ w układzie dwufazowym: woda–atmosfera prowadzi w konsekwencji do zmiany względnych proporcji H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻. Zmianom tym towarzyszy wzrost wartości pH wody.

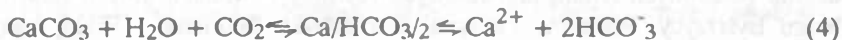
W tab. 1 przedstawiono wyniki badań dwu rzek Sanny i Poru. Potrzeba interpretacji zamieszczonych tam wartości wskaźników wynika m.in. z faktu stwierdzenia podobnych zmian jakościowych również w wodach innych cieków: górnego biegu Bystrzycy, Wyżnicy, Tuczyzna, Karasiówki, Stanianki i Białej Łady (ryc. 1). Zmiany te nie dotyczą wprawdzie wszystkich badanych cech. Stwierdzono wyraźną stabilność – w porównaniu z wodami źródeł – koncentracji pary jonowej Ca²⁺ – HCO₃⁻ oraz twardości niewęglanowej, współczynników aktywności wodorowęglanów i wapnia, siły jonowej i przewodności właściwej. W okresach zasilania podziemnego (źródłanego) mierzone wartości wyżej wymienionych składników wód rzecznych odpowiadają średnim ważonym tych składników w wodach źródeł, a podstawą do określenia wag był procentowy udział wydajności poszczególnych źródeł w całkowitej objętości przepływu w badanym profilu cieku.

Obliczone wartości pH równoważnego względem węglanów w wodach Sanny i Poru wynoszą odpowiednio: 7,22 i 7,30, natomiast średnie wartości ze wskazań pH–metru są znacznie wyższe: pH 7,97 i 8,04. Należy przy tym podkreślić, że w przebiegu rocznym obserwuje się niewielkie obniżenie odczynu w wodach rzecznych w półroczu zimowym i podwyższenie do 8,2–8,3 jednostek pH w okresie lata. Zmiany odczynu są naturalną konsekwencją obniżenia ciśnień parcjalnych CO₂ wód

inicjalnych – źródłanych na drodze ich przepływu grawitacyjnego w łóżyskach rzek. Stwierdzono tu jednak znaczną inercję systemu węglanowego, której konsekwencją jest brak wykrywalnych, przy pomocy zastosowanych metod badań, depozycji CaCO_3 . Czas przepływu wody rzecznej od obszaru źródłiskowego do profili kontrolnych wynosił od 5,5 godz. (Sanna) do ponad 20 godz. (Por) i był wystarczający do przebiegu domniemych (teoretycznie możliwych) procesów wymuszonych, prowadzących do molaryzacji form jonowych. Pogląd taki uzasadnia inna analiza wyników badań wód rzecznych w regionie sąsiadującym od N i NW z Roztoczem Zachodnim. Wody największej rzeki Wyżyny Lubelskiej – Wieprza – opuszczają ten region, zbudowany również ze skał węglanowych, po przepłynięciu ponad 160 km (do przelomu łączyńskiego). Rzeka ta odwadnia również znaczną część Roztocza Zachodniego. W ciągu całego roku – przy podziemnym zasilaniu – wody rzeki Wieprz zawierają około $5,0 \text{ mval Ca}^{2+} \times \text{dm}^{-3}$ i ponad $5,0 \text{ mval HCO}_3^- \times \text{dm}^{-3}$, przy średniej wartości pH 8,0. Uzyskane empirycznie wielkości wyrażają przesylenie wody rzecznej węglanami. Nie stwierdzono jednak – wbrew teoretycznym założeniom – depozycji CaCO_3 .

Innym argumentem wskazującym na zakłócenie równowagi węglanowej w wodach rzecznych Roztocza Zachodniego są wskaźniki nasycenia kalcytem – SI_c . W przykładowo podanych dwu rzekach indeks ten ma wartości: +0,859 i +1,072 (tab. 1) i jest wyższy od 7 do 12,5 raza od SI_c źródeł zasilających cieki tego obszaru. Należy jeszcze raz zaakcentować za D. L a n g m u i r e m (1971), że wskaźnik SI_c w granicach $0,0 \div \pm 0,1$ informuje o zauważalnym nasyceniu wody kalcytem. Badane wody wszystkich rzek Roztocza Zachodniego należy zakwalifikować (według kryterium SI_c) jako wyraźnie przesycone produktami CaCO_3 .

Kolejnym, równie przekonującym dowodem na przesylenie wód rzecznych węglanami (w okresach podziemnego zasilania) jest funkcja stanu – potencjał termodynamiczny ΔG , wynoszący dla Sanny i Poru odpowiednio: +0,891 i +1,181 kcal $\times \text{mol}^{-1} \times \text{dm}^{-3}$. Wyraźnie dodatnie wartości ΔG sprawiają, że dalsze procesy dysocjacji stają się nieprawdopodobne, jednocześnie nie są czynnikiem wymuszającym przebiegu reakcji:



w lewo, której efektem byłyby depozycje CaCO_3 . Należy jednak zastrzec, że w takich przypadkach nie wykluczony jest warunkowy przebieg procesu wymuszonego, lecz dla zmolaryzowania form jonowych konieczne jest pozyskanie przez układ odpowiednich ilości energii z zewnątrz. Niespełnienie tego warunku czyni omawiane zjawisko – zgodnie z drugą zasadą termodynamiki – nieodwracalnym, podobnie jak wszystkie procesy w przyrodzie przebiegające samorzutnie. Są to tzw. procesy uprzywilejowane, a towarzyszy im, jak już wspomniano, wzrost entropii.

DEPOZYCJE WĘGLANÓW

Inercja środowiska przyrodniczego na oddziaływania czynników fizyczno-chemicznych jest zjawiskiem powszechnie znanym, czego przykładem jest istnienie wód rzecznych przesyconych węglanami, w których szybkość reakcji wymuszonych nie

jest wystarczająco duża, by taka reakcja zaszła w rzeczywistości. Jednakże nietrudno zauważyć, że dodatnia wartość ΔG podanej wyżej reakcji dysocjacji węglanów (wzór 4) jest równoznaczna z ujemną wartością ΔG dla procesów odwracalnych (do przebiegu reakcji w lewo).

Potencjalne i rzeczywiste możliwości molaryzacji form jonowych CaCO₃ z wód naturalnie przesyconych węglanami jest bez wątpienia zjawiskiem złożonym. Nie oznacza to jednak, że reakcje wymuszone nie występują, gdyż przeczyłoby to faktom wielokrotnie stwierdzanym w jaskiniach, niektórych jeziorach (kreda jeziorna), niszach źródłiskowych lub na drodze przepływu grawitacyjnego wód infiltracyjnych – w lessach (konkrecje wapienne tzw. lalki lub kukielki lessowe).

Na badanym obszarze Roztocza stwierdzono depozycje węglanowe w źródle w Zakrzówku Osadzie (ryc. 1, źr. nr 14), w źródle w Wierzbowiskach (źr. nr 6), w dwu profilach lessowych i w jednym przypadku na kontakcie piasków ze spągiem lessów węglanowych w zlewni górnej Sanny. Rzadkość zjawiska zachęca do charakterystyki tych stanowisk i szukania przyczyn powstania depozycji węglanowych w ściśle określonych miejscach.

Bystrzycę Lubelską w górnym jej biegu zasilają cztery zespoły źródeł: jeden w Sulowie, dwa w Zakrzówku Wsi i jeden w Zakrzówku Osadzie (źródła obudowane). Siły jonowe tych wód wynoszą od $9,025 \times 10^{-3}$ w źródle nr 11, do $7,396 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ w źródle nr 14. Wśród tych zespołów wypływów źródło w Zakrzówku Osadzie cechuje się najniższym wskaźnikiem nasycenia kalcytem (SI_c), wynoszącym +0,032. Ponadto wody tego źródła zawierają mniej wodorowęglanów i wapnia, w porównaniu z wodami pozostałych źródeł. Przy tym poziomie produktów CaCO₃ również pH wskazuje na stan równowagi węglanowej.

Staranny przegląd badanych obiektów pozwolił ustalić, że w pierwszych trzech źródłach nie ma najmniejszych śladów depozycji CaCO₃, natomiast na murowanej obudowie źródła w Zakrzówku Osadzie są wyraźne wytrącenia amorficznej odmiany węglanu wapnia o kolorze idealnej bieli. Osad powstaje w najbliższym otoczeniu wypływu, a jego miąższość dochodzi do 20 mm. Stwierdzone depozycje mają strukturę gąbczastą (po dotknięciu osad ulega deformacji). Po wysuszeniu strącony węglan wapnia niemal samoczynnie ulega sproszkowaniu i zmienia kolor na lekkokremowy (zabarwienia związkami Fe). Informację o naturalnych przyczynach wytrąceń CaCO₃ z wody tego źródła należy traktować jako nie do końca sprawdzoną, bowiem nie można z całą pewnością wykluczyć – jak dotąd – wpływów natury antropogenicznej. Przypuszcza się, że badania izotopowe z oznaczeniem delty węglowej ¹³C w osadzie wytrąconego CaCO₃ i w węglu pochodzącym z jonu HCO₃⁻ tego źródła dałyby nowy materiał do interpretacji. Tymczasem, genezę depozycji węglanowych w tym źródle należy uznać za problem otwarty, a jedną z przyjętych poniżej możliwości traktować – na roboczo – jako jeden z wariantów wyjaśnienia tego zjawiska.

Inny rodzaj wytrąceń węglanowych, związanych z infiltracją wód opadowych w strefie aeracji, stwierdzono w profilach pionowych lessów węglanowych w roztoczańskiej części zlewni Sanny. Zawartość węglanów w poszczególnych poziomach tych profili dochodzi lub przekracza 5,0–6,0% CaCO₃ (B. J a n i e c 1987). Odwapnienie stropu pokrywy lessowej w badanych miejscach jest niewielkie (0,2–0,8 m), a to głównie przez intensywne procesy erozji mechanicznej (zmywy), wynikające z usytuowania morfologicznego tych miejsc.

W świetle eksperymentu laboratoryjnego i polowego (B. J a n i e c 1987) należy stwierdzić, że wody infiltrujące przez monolity lessowe i profile w warunkach naturalnych zlewni cechują się wysokim stężeniem wapnia – (5,0–6,0 mval Ca^{2+} x dm^{-3}) pochodzącego głównie z dysocjacji CaCO_3 . Mierzony odczyn tych wód wynosił 7,5–7,6 jednostek pH, co w powiązaniu ze stężeniem pary jonowej Ca^{2+} – HCO_3^- wskazuje na przebieg procesu dysocjacji w warunkach przewagi układu otwartego. Zwraca jednak uwagę fakt, że pozyskiwane wody do badań pH pochodziły z odsączy glebowych kontaktujących się (z konieczności) przez określony okres z powietrzem atmosferycznym (w czasie skapywania wody do podstawionego naczynka).

Przyjmując – mimo zastrzeżeń – wartości pH jako wskaźnika rzeczywistych warunków układu węglanowego w grawitacyjnie przemieszczających się wodach lessowych uznano, iż nie ma i w takim przypadku naturalnych możliwości powstania nowotworów węglanowych. Przeszkodą jest za słabo alkaliczny odczyn wody. W niektórych profilach lessowych konkrecje takie jednak istnieją. W zlewni Sanny stwierdzono je na głębokościach 2–3 m, gdzie zdaniem autora istnieją już warunki przewagi układu zamkniętego. Wytrącenia węglanów w piaskach podścielających złoża lessów nastąpiły w warunkach jeszcze większej izolacji; na głębokości 10–12 m. Zatem, to nie zmiany ciśnienia cząstkowych CO_2 doprowadziły, poprzez przesylenie wód węglanami (wzrost pH), do depozycji CaCO_3 w lessach i piaskach. Należy więc szukać innych przyczyn. Stwierdzone fakty nie są zjawiskiem wyjątkowym, ale dotyczą również wielu innych obszarów lessowych.

Przy charakterystyce tego zjawiska należy wspomnieć o samych nowotworach węglanowych w lessach. Wypreparowane z profili lessowych tzw. kukielki (lalki) to konkrecje wapienne o nieregularnych kształtach, których długość przekracza często 10–15 cm, a waga od 150 do 250 g. Trawione w HCl rozpadają się, a po zakończeniu reakcji ($\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) pozostaje niewielka ilość residuum, głównie w postaci SiO_2 .

Uwzględniając warunki geochemiczne pokryw lessowych oraz możliwości względnie szybkiej – w stosunku do prędkości filtracji w lessach – ewolucji składu chemicznego wód grawitacyjnie przemieszczających się przez te pokrywy można tu przenieść tezę zakładającą wymuszoną molaryzację CaCO_3 z elektrolitów o wspólnym jonie, którą przedstawiono w polemicznym artykule na temat warunków potencjalnych depozycji kredy jeziornej (B. J a n i e c 1990). W koncepcji tej zakłada się, że woda nasycona kalcytem kontaktuje się (miesza) z inną wodą o wspólnym jonie. W rozważanym przypadku były to elektrolity typu Ca^{2+} – CO_3^{2-} oraz Na^+ – CO_3^{2-} . W wodach naturalnych dwuwęglanowo-wapniowych, przy najczęściej spotykanych wartościach pH, względna aktywność jonu CO_3^{2-} (H. R o q u e s 1962, J.D. H e m 1985), jak również bezwzględna jego zawartość, wynikająca z molarnej wartości iloczynu rozpuszczalności [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}], jest mała. Zatem, łączenie się wód o wspólnym jonie lub dodatkowe rozpuszczenie nawet niewielkiej ilości minerału dającego jon CO_3^{2-} powoduje przesylenie wody tym jonem względem iloczynu rozpuszczalności CaCO_3 (wzrost pH) i prowadzi do reakcji wymuszonej, tj. depozycji węglanu wapnia.

Jest sprawą oczywistą, że dysocjujący w wodzie węglan sodu nie może wyjaśniać wszystkich problemów związanych z depozycją węglanu wapnia, chociażby z powo-

du ograniczonego jego występowania. Podobną rolę może spełniać np. węglan magnezu, którego iloczyn rozpuszczalności ($t=12^{\circ}\text{C}$) $K_s = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ (T. M u x a r t , P. B i r o t 1977) lub każdy inny węglan, którego $K_s > K_s \text{ CaCO}_3$.

Realna możliwość dysocjacji Na₂CO₃ w wodach wolnych, infiltrujących przez kolejne horyzonty lessów, wynika zarówno z domniemanych właściwości geochemicznych „tworzywa”, z którego powstały poszczególne sekwencje profili lessowych, jak również z aktualnie dużego zróżnicowania składu chemicznego profili pionowych lessów (J. M a l i n o w s k i 1964).

Less w Polsce powstał w rezultacie nagromadzenia pyłów wywiewanych przez wiatry z utworów morenowych (pochodzenia skandynawskiego) i fluwioglacjalnych. Wśród różnych form glinokrzemianów występujących w lessach udział swój mają skałenie sodowo-potasowe. W teoretycznym składzie skałeni sodowo-potasowych, takich jak albit, oligoklaz, zawartość Na₂O wynosi odpowiednio: 11,82 i 10,58% wagowych (A. B o l e w s k i 1975). Poza skałeniami sód zawierają również glinokrzemiany przestrzenne.

Zdaniem A. P o l a ń s k i e g o i K. S m u l i k o w s k i e g o (1969) w procesie wietrzenia sód najłatwiej ze wszystkich potasowców przechodzi do roztworu wodnego w postaci krzemianu sodu, a następnie przy udziale bezwodnika kwasu węglowego (CO₂) w węglan sodu według równania:



Węglan sodu następnie dysocjuje w wodzie:



Względna łatwość przechodzenia węglanu sodu do hydrosfery w postaci Na₂CO₃ implikuje obecność w wodzie produktów dysocjacji tego węglanu. Sprzyjającą okolicznością jest wysoki poziom rozpuszczalności węglanu sodu wynoszący w temperaturze 10°C ponad 1 mol Na₂CO₃ x dm⁻³ (107 g x kg⁻¹H₂O; H. S c h o - e l l e r 1962).

Konsekwencje wynikające z mieszania się wód nasyconych węglanem wapnia z innymi wodami zawierającymi podwyższone ilości jonów Na⁺ i CO₃²⁻ ilustruje poniższy przykład. Dla uproszczenia rozumowania przyjmuje się, że siła jonowa mieszających się elektrolitów ma wartość 0,0.

W teoretycznym eksperymencie zakłada się, że do wody, w której $S_{lc} = 0,0$, dopływa w równej objętości inna woda o stężeniu 2Na⁺ + CO₃²⁻, wynoszącym 0,001 mol x dm⁻³. Po wymieszaniu się tych wód stężenie jonu CO₃²⁻ jest praktycznie równe 5,63 x 10⁻⁴ mol x dm⁻³ (tj. 1/2 sumy zawartości tego jonu w obydwu elektrolitach).

Przyjęta dla temperatury $t = 10^{\circ}\text{C}$ wartość iloczynu rozpuszczalności kalcytu wynosi:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = K_S = 3,9355 \times 10^{-9} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3} \quad (7)$$

Jednocześnie, w wodzie o innej – nowej jakości

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{3,9355 \times 10^{-9}}{5,6300 \times 10^{-4}} = 6,994 \times 10^{-6} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3} \quad (8)$$

Zwraca uwagę fakt, że w roztworze tym stężenie jonu Ca^{2+} , a tym samym i stężenie węglanu wapnia uległo prawie dziewięciokrotnemu obniżeniu ($6,273 \times 10^{-5}$: $6,994 \times 10^{-6} = 8,97$). Następstwem tych zmian muszą być depozycje CaCO_3 w środowisku, w którym kontaktują się wody o wspólnym jonie.

Należy jednak pamiętać, że rozważania teoretyczne nie zawsze można w pełni ekstrapolować na zjawiska zachodzące w środowisku naturalnym, a zwłaszcza, gdy dotyczy to obliczeń ilościowych w przypadku elektrolitów złożonych.

Aby zbliżyć rozważania teoretyczne do możliwości zdarzeń w hydrosferze, wykonano prosty, ale instruktynwy eksperyment. Do doświadczenia użyto: 1) wodę wodociągową z Lublina, pochodzącą z kredowego piętra wodonośnego, 2) wodę ze źródła w Janowie Lubelskim, drenującego trzeciorzędowe piętro wodonośne i 3) wodę z Jeziora Czarnego Sosnowickiego, położonego w zachodniej części Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego, z głębokości 3 m. Niektóre cechy jakościowe badanych wód zestawiono w tab. 2. Po przebadaniu wód dodano roztworu Na_2CO_3 w ilości $0,001 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ tworząc jeden zestaw oraz drugi, w którym stężenie węglanu sodu wynosiło $0,005 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$. Po upływie arbitralnie określonego czasu (5 godz.) ponownie określono we wszystkich wodach zasadowość ogólną, stężenie jonów Ca^{2+} oraz Mg^{2+} . Wyniki badań przedstawiono w tab. 2. Eksperyment potwierdza rzeczywiste depozycje CaCO_3 , które są efektem mieszania się wód o wspólnym jonie. Zróżnicowanie makroskopowo ocenianych wytrąceń jest z pewnością wynikiem odmiennego składu jonowego poszczególnych elektrolitów i tego, co ogólnie można nazwać indywidualnym przeciwdziałaniem (lub inercją) na zakłócenia w hydrosferze.

W przeprowadzonym doświadczeniu mogą rysować się nieścisłości merytoryczne lub metodyczne, z czego autor zdaje sobie sprawę. Nie przesłania to celu eksperymentu, którym było empiryczne udokumentowanie depozycji CaCO_3 z wody (elektrolitu) o wspólnym jonie węglanowym (CO_3^{2-}). W założeniu było to badanie jakości procesu, nie zaś kinetyki zjawiska i szczegółowego opisu ilościowego.

Inne – w stosunku do uprzednio opisanych – wytrącenia węglanowe stwierdzono w źródłisku w Wierchowiskach w zlewni górnej Sanny (ryc. 1, źr. 6). Ze względu na typ są to nacieki kalcytowe, natomiast pod względem form wyróżniono: stalaktyty, stalagmity, stalagnaty, spojenia rumoszu opok tak zwaną martwicą wapienną (kalcytową) oraz „polewy” kalcytowe na tychże okruchach opok. W porównaniu z klasycznymi naciekami jaskiniowymi są to mikroformy; stalaktyty i podobne im formy nie przekraczały długości 5–10 cm. Uznano je jednak za osobliwości przyrody nieoży-

Tab. 2. Przykładowe zmiany stężenia wapnia i magnezu w wodach dwuwęglanowo – wapienowych wywołane dodaniem węgla sodu (wyniki eksperymentu)
Exemplifying changes of calcium and magnesium concentration of calcium – bicarbonate water developed by sodium carbonate addition. Experiment results

Numer próbki Sample N ^o	Stężenie Concentration Na ₂ CO ₃ mol x dm ⁻³	Zasadowość ogólna Total alkalinity	Ca ²⁺ mval/meq/ x dm ⁻³	Mg ²⁺	Przewodność właściwa Specific conductance (t=10°C) μS x cm ⁻¹	Wytrącenia (osad) Deposits (sediment)
2	0,001	7,50	4,90	1,10		Niewidoczne Invisible
3	0,005	13,00	3,22	0,98		Slabo widoczne Poor visible
4	0,0	3,60	3,64	0,48	293	Niewidoczne Invisible
5	0,001	3,90	2,37	0,29		Widoczne Visible
6	0,005	10,20	0,24	0,29		Dobrze widoczne Well visible
7	0,0	2,95	2,64	0,64	258	Niewidoczne Invisible
8	0,001	5,20	2,55	0,60		Niewidoczne Invisible
9	0,005	12,00	0,50	0,32		Niewidoczne Invisible

* Probki: 1-3 – woda wodociągowa (kranowa) z Lublina, 4-6 – ze źródła w Janowie Lubelskim – miocenijskie piętro wodonośne, próbki 7-9 – z Jeziora Czarnego Sosnowickiego (Pojezierze Łęczysko-Włodawskie) z gł. 3 m.

wionej na Roztoczu Zachodnim. Spośród około 100 źródeł, jakie zarejestrowano na badanym obszarze, jest to jedyny przypadek występowania nacieków kalcytowych.* Ciekawsze fragmenty minikrasu roztoczańskiego dokumentują fotografie (fot. 1–3). Powstanie form naciekowych w źródłisku górnej Sanny należy wiązać bezpośrednio z wodą grawitacyjną, zdążającą przez profil lessowy do strefy saturacji. Profil nad źródłiskiem tworzy less węglanowy dolinno-terasowy z domieszką drobnych okruców opoki. Należy wnosić, że woda opadowa przemieszczająca się przez taki utwór o miąższości około 4,0 m dociera do źródła w pełni nasycona węglanami. Niskie współczynniki filtracji w lessach (do około $0,5 \text{ m} \times \text{doba}^{-1}$; J. M a l i n o w s k i 1974) powodują wydłużenie czasu kontaktu wody ze skałą. W eksperymencie laboratoryjnym (B. J a n i e c 1987), już po upływie 36 godz. infiltracji wody grawitacyjnej przez monolity lessów węglanowych, poziom jej twardości ogólnej wynosił $5,5 \text{ mval} \times \text{dm}^{-1}$, a przewodność właściwa ($t=10^\circ\text{C}$) około $250 \mu\text{S} \times \text{cm}^{-1}$. Jeszcze wyższe wartości tych wskaźników miała woda przesączająca się przez profil lessowy (skapująca) nad źródłiskiem w dniu 2 kwietnia 1987 roku. Podstawowe parametry tej wody i wody źródlanej ilustruje tab. 3.

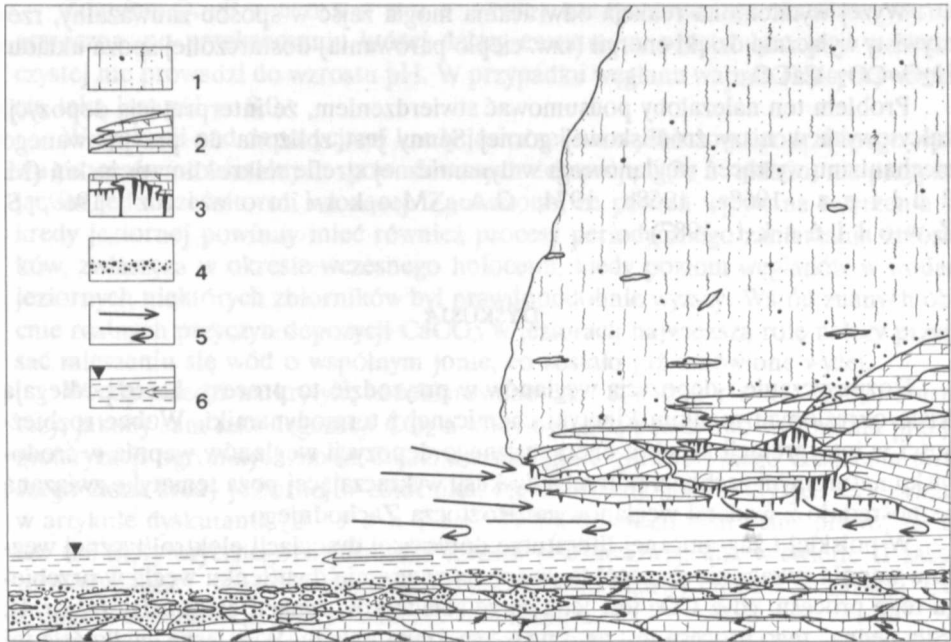
Tab. 3. Wybrane cechy wody infiltrującej przez profil lessowy nad źródłiskiem i wody źródlanej w dniu 2 IV 1987

Selected characteristics of the water infiltrating through the loess profile over the spring roof and of the spring water on 2 April 1987

Rodzaj wody Quality of water	Cecha wody Characteristic of water			
	pH	Twardość ogólna Total hardness $\text{mval/meq} / \text{x} \text{dm}^{-3}$	HCO_3^-	Przewodność właściwa Specific conductance ($t=10^\circ\text{C}$) $\mu\text{S} \times \text{cm}^{-1}$
Woda z lessu Loess water	7,45	5,42	5,10	365
Woda źródłana Spring water	7,15	4,82	4,65	340

W końcowym etapie każdego cyklu infiltracji (głównie jesienią i wiosną oraz po długotrwałych opadach letnich) kropelki wody nie opadają grawitacyjnie, ale, dzięki siłom przyciągania międzycząsteczkowego i dużej lepkości (wpływ poziomu mineralizacji i temperatury), tkwią podwieszony w stropie niszy źródłiskowej. W tym samym czasie inna woda – źródłana szybkim ruchem odpływa z niszy, a cząsteczki powietrza przylegającego do lustra w źródle lub położone w bliskim jej sąsiedztwie

* Źródła te o wydajnościach od $0,0$ do $50 \text{ dm}^3 \times \text{s}^{-1}$ zaopatrują w wodę kilka gospodarstw wsi Wierchowiska. W sezonie jesienno-zimowym 1986/87, w czasie kolejnego sporadycznego zaniku wypływu, mieszkańcy wsi rozkopali źródłisko w poszukiwaniu wody, niszcząc – mimo próśb i informacji o wartościach przyrodniczych tego obiektu – niemal doszczętnie naturalną niszę źródłiskową, jak również osobliwe dla tego obszaru formy naciekowe. Władze Urzędu Wojewódzkiego w Tarnobrzegu były informowane o potrzebie ochrony tego źródłiska i kilku innych, równie interesujących wypływów występujących w NE części województwa. Proponowano utworzenie pomników przyrody nieożywionej.



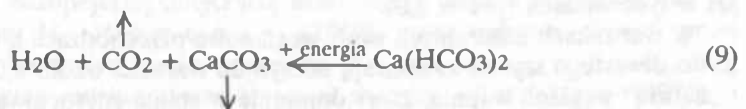
Ryc. 2. Schemat obrazujący fizyczny mechanizm przesycenia węglanami skapujących cząsteczek wody, tworzenia się masy wapiennej i nacieków kalcytowych w wyniku wymuszonego ruchu strumienia powietrza w niszy źródłiskowej źródła (nr 6) górnej Sanny; 1 – less zboczowy węglanowy; 2 – rumosz opoki kredy górnej (kampan); 3 – nacieki kalcytowe stalaktytów, stalagmitów i towarzyszącej im masy wapiennej; 4 – deluwia; 5 – strumień powietrza; 6 – strumień wody źródlanej

The scheme illustrating the physical action of carbonate supersaturation of dripping water, formation of the freshwater limestone and calcite sinters as a result of the forced air movement in the spring niche (No 6) of the upper Sanna river; 1 – carbonate slope loess; 2 – opoka debris from the upper Cretaceous (Campanian); 3 – calcite sinters of stalactites, stalagmites and concomitant fresh-water limestone; 4 – slope wash; 5 – air flow; 6 – stream of the spring water

wykonywują ruch postępowy, zgodny z kierunkiem odpływu źródłanego. Mechanizm tego zjawiska ilustruje ryc. 2. Kompensacyjny strumień powietrza przepływający pod stropem niszy ma wektor przeciwny do kierunku płynięcia wody (ryc. 2). Jego prędkość określa w przybliżeniu iloczyn prędkości wody wypływającej w źródle i arbitralnie przyjęty współczynnik proporcjonalności. Ruch powietrza jest dostatecznie szybki i skuteczny, aby nastąpiło odparowanie kropelek wody stagnujących na ściankach rumoszu opoki podścielającej złożę lessów.

Przy tak rozumianym mechanizmie dynamiki powietrza wilgotność względna mikrośrodowiska niszy źródłiskowej jest zbliżona do wilgotności atmosfery poza nią.

Przyjęty schemat wymuszonych depozycji CaCO₃ z wody zdeterminowany jest przesyceniem roztworu w wyniku nadmiernego (lub całkowitego) fizycznego ubytku wody, a w następstwie i CO₂ według reakcji wymuszonej (wzór 9) o przebiegu w lewo:



Wyżej wymieniona reakcja odwracalna mogła zajść w sposób zauważalny, rzeczywisty wyłącznie dzięki energii (tzw. ciepło parowania) dostarczonej spoza układu: $H_2O-CO_2-CaCO_3$.

Problem ten należałoby podsumować stwierdzeniem, że interpretacja depozycji kalcytowych w niszy źródłiskowej górnej Sanny jest zbliżona do przyjmowanego mechanizmu wytrąceń węglanowych w dynamicznej strefie mikroklimatu jaskiń (M. P u l i n a 1968a, 1968b, 1974, G.A. M a k s i m o w i c z 1969, S. Z w o l i ń s k i 1987).

DYSKUSJA

Rozpuszczanie i depozycja węglanów w przyrodzie to procesy, które podlegają ściśle określonym regułom kinetyki chemicznej i termodynamiki. Wobec rozbieżności w interpretacji aspektu energetycznego depozycji węglanów wapnia w środowisku naturalnym zachodzi potrzeba dyskusji wykraczającej poza tematykę związaną bezpośrednio z wodami węglanowymi Roztocza Zachodniego.

W polskiej i zagranicznej literaturze dotyczącej dysocjacji elektrolitycznej węglanu wapnia zwraca się szczególną uwagę na znaczenie dwutlenku węgla w przebiegu tego procesu, gdyż CO_2 jest jednym ze składników reakcji elektrolizy (wzór 4). „Siłą pędną” tego procesu jest energia wewnętrzna układu. Wymierną wielkością tej energii jest tu ΔG – potencjał termodynamiczny Gibbsa (lub tzw. entalpia swobodna).

W przypadku przebiegu reakcji dysocjacji w lewo (wzór 4), czyli molaryzacji form jonowych, prowadzących do powstania depozycji $CaCO_3$ również powszechny jest pogląd, że degazacja CO_2 równoważnego z węglanami w wodzie prowadzi do przesylenia roztworu i depozycji kalcytu lub innych form węglanu wapnia. W niektórych opracowaniach zwraca się uwagę na podrzędne znaczenie obecności w wodzie innych jonów, a nawet mikroelementów (M. P u l i n a 1974, Z. P a z d r o 1983). Ten sposób interpretacji (degazacja CO_2) zjawiska depozycji $CaCO_3$ jest powszechny zarówno w odniesieniu do wód krasowych, jak i osadów węglanowych w wodach obszarów pozakrasowych.

W najnowszej polskiej literaturze hydrochemicznej egzemplifikacją takiego poglądu jest artykuł dotyczący genezy powstania kredy jeziornej (K. P e t e l s k i, A. S a d u r s k i 1987). W podsumowaniu tego problemu stwierdza się że: „Wytrącanie się węglanów w jeziorach wywołane było utlenianiem się CO_2 [...] Redukcja CO_2 , w wodach powierzchniowych mogła zachodzić przy współdziałaniu organizmów fotosyntetyzujących” (s. 146).

W artykule polemicznym (B. J a n i e c 1990) zakwestionowano teorię o głównym wpływie przesylenia wód węglanami w wyniku degazacji CO_2 z układu $H_2O-CO_2-CaCO_3$ (wzrost pH do ok. 8,0) na powstanie złóż kredy jeziornej. Głównym argumentem przemawiającym przeciwko takiej tezie jest istnienie w środowisku naturalnym roztworów przesyconych, przy najczęściej spotykanych wartościach pH w tych wodach ($pH \approx 8,0$).

W warunkach naturalnych wody węglanowe przechodzące z układu zamkniętego do otwartego szybko zwiększają odczyn do wartości około 8,0. Jest to związane z „naturą” węglanu wapnia, który dominuje w stanie zdysocjowanym w wodzie.

Zdaniem D. B r u n s d e n a (1985), każdy minerał ma określoną wartość graniczną, po przekroczeniu której dalszy ewentualny proces dysocjacji w wodzie czystej nie prowadzi do wzrostu pH. W przypadku węglanu wapnia (kalcytu) wartością taką jest $\text{pH} = 8,0$.

W dyskusji nad depozycjami kredy jeziornej nie wykluczono podrzędnego wpływu procesów odwracalnych spowodowanych degazacją CO₂ z układu, nie przypisując im jednocześnie roli wiodącej. Zauważono, że pewien wpływ na tworzenie się kredy jeziornej powinny mieć również procesy periodycznego zamarzania zbiorników, zwłaszcza w okresie wczesnego holocenu, kiedy poziom węglanów w wodach jeziornych niektórych zbiorników był prawdopodobnie wyższy. Wśród znanych obecnie realnych przyczyn depozycji CaCO₃ w jeziorach największą rolę należy przypisać mieszanii się wód o wspólnym jonie, co zostało już omówione wyżej.

W odpowiedzi na krytykę zadeklarowano (A. S a d u r s k i 1990) obronę tezy, jakoby sam fakt degazacji CO₂ z wody był „siłą pędną” do wykonania pracy – molaryzacji ogromnych ilości CaCO₃, a następnie grawitacyjnego osadzenia miąższego złoża kredy jeziornej w zbiorniku. Autor riposty poddał krytyce tezy zawarte w artykule dyskutanta (B. J a n i e c 1990), do czego miał pełne prawo, ale nie dał też merytorycznego wyjaśnienia kwestii podstawowej: jak, w świetle II zasady termodynamiki, wyjaśnić związek przyczynowo-skutkowy między degazacją CO₂ z układu a depozycją kredy jeziornej w zbiorniku.

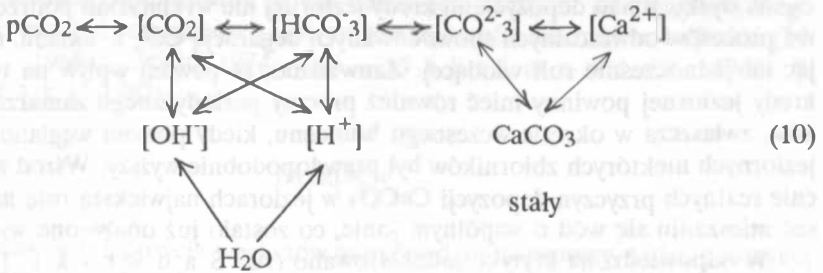
Rozszerzając płaszczyznę dyskusji na temat depozycji węglanu wapnia wprowadzono do niej nowy element – wpływ katalizatora na efekt depozycji. Przyjęto, że w wodach powierzchniowych obecny był pył kwarcowy pełniący rolę centrów molaryzacji form jonowych. Zdaniem autora tej koncepcji: „Ułatwiło to przekroczenie bariery nukleacji przesyconego węglanem wapnia roztworu (A. S a d u r s k i 1990, s. 336). Koncepcję tę należałoby uznać za oryginalną, gdyby nie fakt, że współczesna chemia nie wyjaśniła w sposób należyty mechanizmu działania katalizatorów w przebiegu reakcji chemicznych, czego dowodem jest eksperymentalne dobieranie tychże np. w przemyśle. Jeszcze mniej wiadomo o roli pyłu kwarcowego, jako katalizatora w reakcji depozycji CaCO₃.

W kontekście tym zwraca uwagę fakt, że na Roztoczu Zachodnim najwyższe poziomy mineralizacji wykazują te wody węglanowe, które infiltrują przez lessy, zbudowane w ponad 70–80% z pyłu SiO₂. Słabo burzą z HCl również aluwia dolinne w zlewniach lessowych, które są osadzane przez wody wezbraniowe, transportujące duże ilości pyłu kwarcowego.

Łatwą odwracalność reakcji dysocjacji CaCO₃ (wzór 4) zakłada się również przy omawianiu depozycji kalcytu i innych form węglanu wapnia w opracowaniach podręcznikowych (M. K l i m a s z e w s k i 1961, 1978, O.A. A l e k i n 1970, Z. P a z d r o 1977, 1983, A. M a c i o s z c z y k 1987), jak również w pracach z zakresu chemii wód węglanowych obszarów krasowych (H. R o q u e s 1969 i prace wcześniejsze, T. M u x a r t, P. B i r o t 1977, M. P u l i n a 1974, J. G ł a z e k, W. S i a r z e w s k i 1987).

W literaturze europejskiej dotyczącej krasu znany jest tak zwany łańcuch rozpuszczania wapieni H. R o q u e s a (1969), który wyjaśnia również proces depozycji. Model ten prezentowany jest przez T. M u x a r t i P. B i r o t a (1977), a w krajowej literaturze krasowej przez M. P u l i n ę (1974).

Bardzo zbliżony ideowo do poprzedniego, również trójogniowy łańcuch rozpuszczania CaCO_3 ale nie znany w polskiej literaturze przedmiotu, jest model G.A. Maksimowicza (1969). Ma on postać:



Zdaniem autora, trzecie ogniwo tego schematu wyjaśnia zagadnienie depozycji CaCO_3 , podobnie jak u H. Roquesa (M. P u l i n a 1974). Porównanie obydwu modeli wskazuje na pełną zgodność ich autorów w kwestii dotyczącej rozpuszczalności węglanów i odwracalności tych procesów; schematy są niemal identyczne.

Analizując badania różnych autorów i własne G.A. Maksimowicz dochodzi do wniosku, że depozycje węglanów wapnia, przejawiające się w tworzeniu form naciekowych, mogą powstawać w miejscach, w których dopływy wody nasyconej produktami CaCO_3 nie są większe niż $0,01 \text{ dm}^3 \times \text{s}^{-1}$. Autor zwraca uwagę, że w wielu przypadkach wytrącenia węglanowe nie powstają, zaś istnienie ich wiązać należy z obniżeniem ciśnienia parcjalnego CO_2 ; inne czynniki mają znaczenie podrzędne.

Pogląd o dominującej roli pCO_2 w depozycjach węglanowych jest powszechny wśród badaczy jaskiń i wód krasowych również w przypadkach, kiedy depozycje CaCO_3 są duże w jednostce czasu (s), a pozyskanie energii do powstania zjawiska wprost gigantyczne.

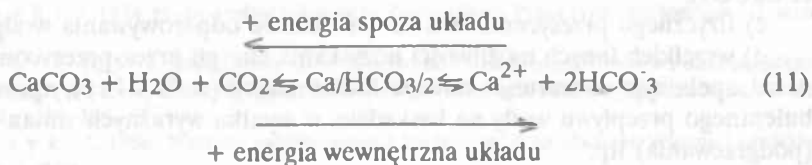
M. P u l i n a (1974), prowadzący badania kinetyki reakcji węglanowych w wodach krasowych w Prealpach Francuskich (Masyw Vercors), stwierdza, że na kaskadach poniżej jaskini Gournier, przy przepływie około $0,9 \text{ m}^3 \times \text{s}^{-1}$, osadziło się ponad 3 tony trawertynu w ciągu doby (ponad 17% całej transportowanej masy węglanów). W wyjaśnieniu zjawiska autor stwierdza: "Decyduje o tym ubytek gazowego CO_2 z wody na skutek przejścia z obszarów wysokiego ciśnienia parcjalnego CO_2 , panującego w jaskini (około 0,1%), do niskiego na zewnątrz (około 0,03%). Proces ten jest ułatwiony turbulentnym ruchem wody na wodosпадzie i roślinnością absorbującą CO_2 " (s. 68).

Czytelnik (B.J.) jest przekonany, że intencją autora tekstu, którego fragment cytowano wyżej, było przedstawienie etapu „przygotowania się” układu do depozycji węglanowych, natomiast zmiany parametrów układu (pCO_2 , pH) jako takie nie wywołują molaryzacji form jonowych. Warunkiem odwrócenia kierunku przebiegu procesu (wzór 4, 10) jest włożenie w układ pracy z zewnątrz. W przypadku opisanych depozycji trawertynu być może bardziej precyzyjne byłoby stwierdzenie, że proces ten jest uwarunkowany turbulentnym ruchem wody na wodosпадzie.

Nowa interpretacja kinetyki wód węglanowych w aspekcie depozycji CaCO_3 , oparta na wynikach badań wód naturalnych Roztocza Zachodniego oraz bogatym

materiale faktograficznym zawartym w publikacjach krajowych i zagranicznych, skłania do zweryfikowania poglądu o degazacji równoważnego z węglanami CO₂ jako „sile pędnej” przebiegu reakcji odwracalnej (wzór 4). Argumentem przewodnim weryfikacji jest fakt, że zmiany entropii układu w procesie molaryzacji form jonowych nie mogą się dokonać bez czynnika energetycznego z zewnątrz lub obniżenia energii aktywacji układu.

Prawdą jest, że ciągle za mało wiemy o mechanizmie przemiany substratów w produkty i odwrotnie, ale interpretacja zjawiska winna być możliwie zgodna z dotychczasową wiedzą na temat kinetyki procesu i termodynamiki. Dlatego też uzupełnienie zapisu schematu reakcji dysocjacji CaCO₃ z podaniem warunku jej odwracalności wydaje się, w świetle przeprowadzonej dyskusji, bezsporne. Wzór 4 winien mieć postać:



Badania depozycji CaCO₃ w jeziorach (kreda jeziorna), w wodach grawitacyjnie przemieszczających się w strefie aeracji (np. nowotwory węglanowe w lessach), w jaskiniach zarówno w dynamicznych, jak i statycznych warunkach ich mikroklimatu oraz w innych przypadkach depozycji w obszarach węglanowych winny na plan pierwszy wysuwać czynnik energetyczny zjawiska, przejawiający się w pracy włożonej w układ z zewnątrz, lub czynnik powodujący obniżenie energii aktywacji układu. Rolę CO₂ uznać zaś należy za jeden z czynników ułatwiających przebieg depozycji kalcytu lub innych odmian CaCO₃.

WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań jakości wód kredowego piętra wodonośnego na Rostoczu Zachodnim wynikają wnioski, które potwierdzają przyjęty w literaturze przedmiotu mechanizm rozpuszczania CaCO₃ w fazie podziemnego obiegu wody w obszarach węglanowych. W odniesieniu do depozycji węglanowych są to wnioski kontrowersyjne w stosunku do przyjętego powszechnie schematu – pełnego uzależnienia odwracalności reakcji dysocjacji węglanów od ciśnienia parcjalnego CO₂ równoważnego w wodzie.

1. Wody podziemne badane na wypływach źródłanych są nasycone węglanami w warunkach przewagi układu zamkniętego.
2. Wskaźnikiem tego nasycenia jest równowaga produktów dysocjacji Ca/HCO₃/2 – Ca²⁺ i HCO₃⁻ z pCO₂ równoważnym. Funkcją tego stanu jest wartość pH.

3. Zmiana układu na otwarty (odpływ rzeczny wód źródłanych) powoduje degazację CO₂ prowadzącą do przesylenia roztworu. Wskaźnikiem przesylenia jest wzrost odczynu wody (do pH ≈ 8,0).

4. Przesylenie wody produktami dysocjacji CaCO₃ nie może powodować zauważalnych depozycji węglanów, gdyż procesy samorzutnie zachodzące w przyrodzie, w wyniku tzw. energii wewnętrznej układu, są nieodwracalne (II zasada termodynamiki). Układ tkwi w stanie przesylenia, a wszelkie zmiany – zmniejszenia entropii mogą zachodzić z chwilą „włożenia” w układ energii (pracy) z zewnątrz lub obniżenia energii aktywacji.

5. Potencjalne i rzeczywiste depozycje CaCO₃ mogą zatem nastąpić w wyniku:

a) kriogenicznego wymrażania z wody–łodu produktów dysocjacji CaCO₃, a następnie ich molaryzacji,
b) mieszania się wód o wspólnym jonie (przekroczenie iloczynu rozpuszczalności CaCO₃),

c) fizycznego przesylenia roztworu w efekcie odparowywania wody,

d) wszelkich innych możliwości pozyskania energii przez przesycony węglanami układ, spełniających warunek odwracalności reakcji (wzór 9 i 11), np. w trakcie turbulentnego przepływu wody na kaskadzie, w wyniku wyraźnych zmian temperatury (podgrzewania) itp.

6. Należy poddać weryfikacji pogląd, który zakłada, że degazacja CO₂ równoważnego z węglanami jest „siłą pędną” przebiegu reakcji odwracalnej (wzór 4).

7. Obniżenie pCO₂ prowadzącego do wzrostu wartości pH należy uznać za jeden z czynników ułatwiających depozycje kalcytu lub innych form CaCO₃, nie powodujących jednak bezpośrednio molaryzacji form jonowych.

LITERATURA

- A l e k i n O.A., 1970, *Osnovy gidrochimii, Gidromietizd*. Leningrad.
- B o l e w s k i A. 1975, *Mineralogia szczegółowa*, Wyd. Geol.
- B r u n s d e n D. 1985, *Wietrznie*, [W:] *Geomorfologia dynamiczna* (tłumaczenie: Process in geomorphology, red. Embleton C., Thornes J.), PWN, s. 95–157.
- D e i n e s P., L a n g m u i r D., H a r m o n R.S. 1974, Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 38, s. 1147–1165.
- G l a z e k J., S i a r z e w s k i W. 1987, *Przypisy*, p. 2–6, [w:] *W podziemiach tatrzańskich*, S. Zwoliński, Wyd. Geol. s. 263–264.
- H e m J.D. 1961, *Calculation and use of ion activity*. Geol. Survey Water—Supply Paper 1535—e, U.S. Government Printing Office, Washington.
- H e m J.D. 1985, *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water* (sec. edit.). *ibid*, Paper 2254.
- J a c o b s o n R.L., L a n g m u i r D. 1974, Dissociation constants of calcite and CaHCO₃⁺ from 0 to 50°C. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 38, s. 3301–318.
- J a n i e c B. 1983, *Wlijanije rastworimosti izwiestniakowych porod na wieliczinu chemiczeskoj denudacji podziemnych wod w karbonatnych baszejnach SW ustupa Lublinskoj wozwysziennosti*, [w:] *European Regional Conference on Speleology, Sofia—Bulgaria, volume II*, s. 490–494.
- J a n i e c B. 1984, *Wody podziemne w strefie południowo-zachodniej krawędzi Wyżyny Lubelskiej*, Wyd. Geol.
- J a n i e c B. 1987, *The role of precipitation waters in decalcification of loesses in Western Roztocze (sum. The catchment area of the upper Sanna river)*. *Geographia Polonica* 53, s. 101–114.

- J a n i e c B. 1989, The problem of CaCO₃ deposition in waters saturated with carbonates in the light of field experiments. International Congress of Speleology 10, Proceedings I, Budapest, s. 17–20.
- J a n i e c B. 1990, W sprawie węglanowego systemu wód podziemnych i warunków potencjalnych depozycji kredy jeziornej (sum. Remarks on carbonate groundwater system and potential conditions for the lacustrine chalk deposition), *Przeł. Geol.* 3, s. 139–144.
- J a n i e c B., M i c h a ł c z y k Z. 1986, Charakterystyka wybranych źródeł Roztocza Zachodniego i południowo-zachodniej krawędzi Wyżyny Lubelskiej, [w:] *Rozwój regionalnych badań hydrogeologicznych w Polsce*, Wyd. AGH Kraków, s. 209–217.
- K l i m a s z e w s k i M. 1961, 1978, *Geomorfologia ogólna*, PWN.
- L a n g m u i r D. 1971, The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 35, s. 1023–1045.
- M a c i o s z c z y k A. 1987, *Hydrogeochemia*, Wyd. Geol.
- M a k s i m o w i c z G.A. 1969, *Osnowy karstowiedzenia (Fundamentals of karstology)*. t. II, Perm.
- M a l i n o w s k i J. 1964, Budowa geologiczna i właściwości geotechniczne lessów Roztocza i Kotliny Zamojskiej między Szczepieszynem i Turobinem (sum. Geological structure and geotechnical properties of loesses in Roztocze and in the Zamość Basin, between Szczepieszyn and Turobin). *Prace Instytutu Geologicznego* 41.
- M a l i n o w s k i J. 1974, *Hydrogeologia Roztocza Zachodniego*. *Prace Hydrogeologiczne IG, seria specjalna* 6.
- M a r u s z c z a k H. 1972, Podstawowe cechy genetyczne i stratygraficzne lessów Polski południowo-wschodniej. [W:] *Przewodnik sympozjum krajowego. Litologia i stratygrafia lessów w Polsce*, Wyd. Geol., s. 89–135.
- M i c h a ł c z y k Z. 1986, Warunki występowania i krążenia wód na obszarze Wyżyny Lubelskiej i Roztocza. *Lublin*.
- M u x a r t T., B i r o t P. 1977, *L'alteration meteorique des roches*. Paris.
- P a z d r o Z. 1977, 1983, *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geol.
- P e t e l s k i K., S a d u r s k i A., 1987, Kreda jeziorna wskaźnikiem rozpoczęcia holocenu wymiany wód podziemnych (sum. Lacustrine chalk as an index of onset of Holocene groundwater exchange). *Przeł. Geol.* 3, s. 143–147.
- P i c k n e t t R.G. 1973, Saturated calcite solutions from 10 to 40°C, a theoretical study evaluating the solubility product and their constants. *Transactions of the Cave Research Group of Great-Britain*, 14/2.
- P o l a ń s k i A., S m u l i k o w s k i K. 1969, *Geochemia*. Wyd. Geol.
- P u l i n a M. 1968a, Termika wozducha w pieszczarach polskich Tatr, *Actes edu IV^e Congres Intern. de Speleol. en Yougoslavie*, 3, Ljubljana.
- P u l i n a M. 1968b, Zjawiska krasowe we Wschodniej Syberii (sum. Karst phenomena in Eastern Siberia). *IG PAN*, 70.
- P u l i n a M. 1974, Denudacja chemiczna na obszarach krasu węglanowego (sum. Chemical denudation on the carbonate karst areas). *IG PAN*, 104.
- R o q u e s H. 1962, Considerations theoriques sur la chimie des carbonates, *Ann. Speleol.* 17.
- R o q u e s H. 1964, Contribution a l'etude statique et cinetique des systemes gaz carbonique – eau – carbonate, these, *Ann. Speleol.* 19.
- R o q u e s H. 1969, Problemes de transferts de masse poses par l'evolution des eaux souterraines. *Ann. Speleol.* 24.
- S a d u r s k i A. 1990, Dyskusja o związkach złóż kredy jeziornej z węglanowym systemem wód podziemnych (sum. Connections between lake chalk resources and carbonates contained underground water systems – a discussion). *Przeł. Geol.* 7–8, s. 334–337.
- S c h o e l l e r H. 1962, *Les eaux souterraines*, Masson & Cie Paris.
- Z w o l i ń s k i S. 1987, *W podziemiach tatrzańskich*. Wyd. Geol.

OBJAŚNIENIA FOTOGRAFII

Fot. 1. Brekcja opoki zespojona lepszczem kalcytowym w wyniku depozycji CaCO_3 z wód infiltracyjnych (źródłisko nr 6 w zlewni górnej Sanny).

Fot. 2. Martwica wapienna typu „polewy jaskiniowej” okrywająca okruszki rumoszu opok w źródłisku nr 6.

Fot. 3. Nacieki kalcytowe w stropie niszy źródłiskowej źródła nr 6 (fot. 1-3 wykonał R. Styka)

SUMMARY

Cretaceous springs occurring in the Western Rostocze (SE Poland) and rivers transporting waters from these springs were the subject of investigations. This is one of the richest in water regions of Poland. The springs with the outputs up to $300 \text{ dm}^3 \times \text{s}^{-1}$ occur here (Fig. 1). In dry seasons the rivers are supplied almost entirely by the spring waters which has enabled us to follow the evolution of water quality (of $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ type) in the period of their transition from the closed system (spring) to the open system (river).

Main quality indices of the chosen subjects are presented in Tab. 1. On the basis of pH measured, pH of equilibrium (calculated), index of saturation by calcite (SI_c) and thermodynamic potential ΔG it was found that the waters flowing out the spring niches were fully saturated by calcium carbonate, while the river waters were evidently supersaturated by it (Table 1). Both field and laboratory studies did not reveal, in spite of the commonly accepted opinions, the measurable traces of CaCO_3 deposition in the rivers, though the waters were supersaturated by carbonates ($\text{pH} \approx 8,0$). Concentration of Ca^{2+} and HCO_3^- in the river waters was equal to the weighted average of the concentration of these ions in the spring waters.

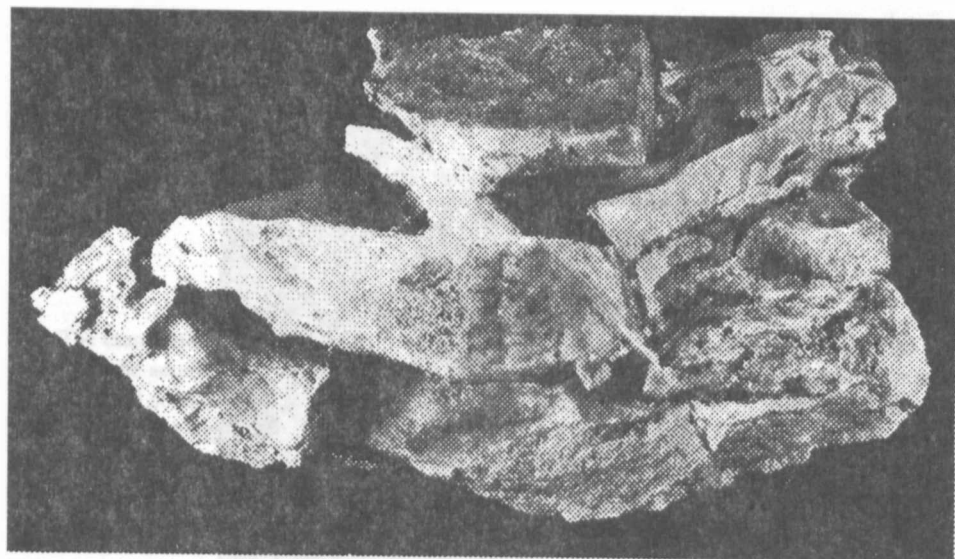
Among over 100 of the examined springs of the Western Rostocze the deposition of calcium carbonate was recorded only in two cases (spring 14 and 6). In the spring No 14 the deposits of the amorphous form of CaCO_3 (thick up to 20 mm) were found on the concrete lining of the spring whose waters have rather low indices: $\text{Ca}^{2+} - 3,95 \text{ meq} \times \text{dm}^{-3}$, $\text{HCO}_3^- - 4,15 \text{ meq} \times \text{dm}^{-3}$, specific conductance ($t=10^\circ\text{C}$) - $311 \mu\text{S} \times \text{cm}^{-1}$ and $\text{SI}_c - +0,032$. The cause of deposition was not defined.

The second case of deposition was found in the roof of the niche of the spring No 6 (Fig. 1). These are the calcite sinters (little stalactites, stalagmites, calcite "crust", and others). Appearance of these forms is presented in Photos 1-3. This phenomenon is caused by the physical supersaturation of the gravitational water infiltrating through the carbonate loess profile and dripping from the roof of the spring niche. Some features of the spring water and water which infiltrates through the loess profile above the spring are presented in Table 3, and the way of sinters forming - in Fig. 2.

Depositions of the carbonates in the zone of aeration were also found in some loess profiles. These are neo-carbonates (so-called loess nodules). Formation of these deposits is conditionally connected with mixing of the waters with common ion (CO_3^{2-}) and with exceeding of the solubility product of CaCO_3 , which results in deposition. The probability of such process is demonstrated by laboratory experiment (Table 2).

Complexity of the problem of CaCO_3 deposition and possibility of the existence of the supersaturated carbonate solutions in nature (which was found by the author) requires the discussion exceeding the regional problems connected with the carbonate waters of the Western Rostocze. The main problem in the discussion is consideration of the prevalent theory about major effect of CO_2 escaping from the carbonate system on the deposition of calcium carbonates from the waters. In the author's opinion the spontaneous process of CaCO_3 dissociation (formula 4) cannot be the reversible process without the energy input from the outside to the system, because it is inconsistent with the second rule of thermodynamics. The reversible reactions run here too slow to be appreciable. Association of ions in molecules in the calcium-bicarbonate waters can occur in result of the energy supply from the outside or due to the decrease of the so-called activation energy of the system.

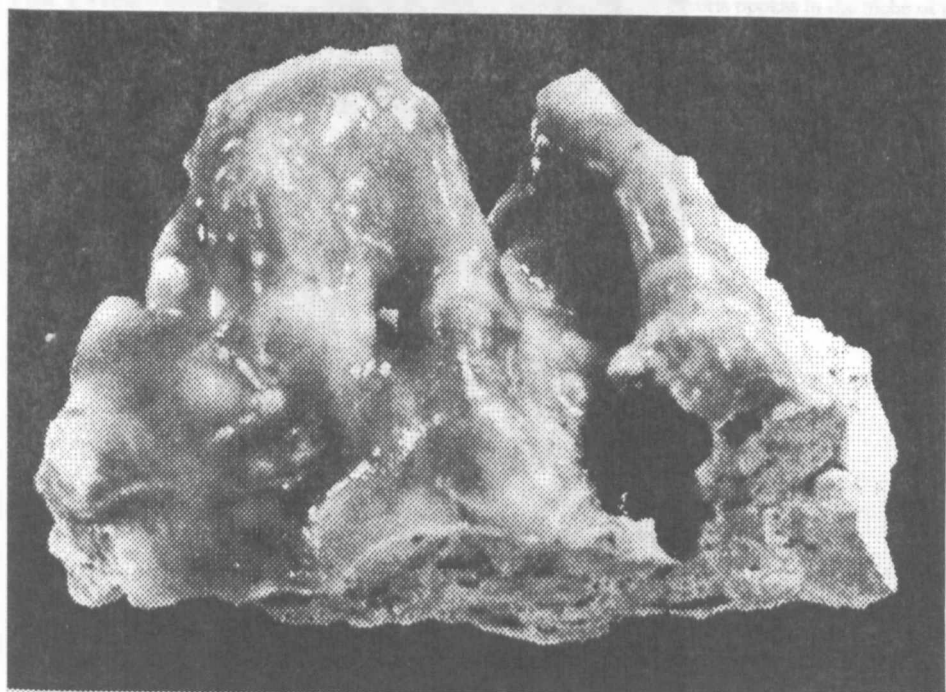
Therefore, the opinion about the escape of CO_2 equivalent to carbonates as about a "driving force", of the reversible reaction course should be verified. Changes of the system entropy in the process of association of ions in molecules cannot take place without the energy transfer from the outside of the system.



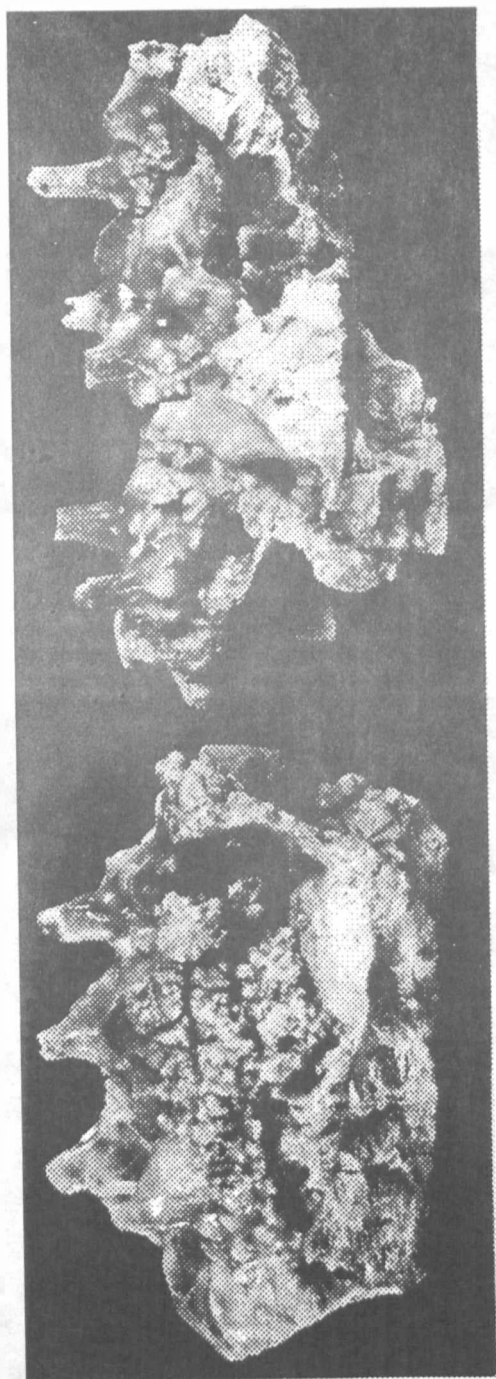
Fot. 1.

Fig. 1. Garnet crystals (matrix of the system) ...

Fig. 2. Garnet crystals (matrix of the system) ...

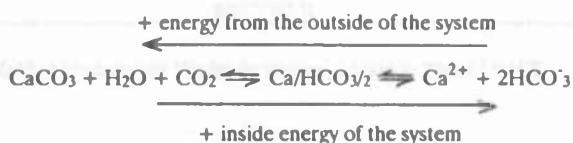


Fot. 2.



Fot. 3.

It is true that we still know too little about the transformation action of substrates into products and inversely, but interpretation of this phenomenon should be consistent with recent knowledge of kinetics of the process and thermodynamics. So, the complement of the reaction formula of CaCO₃ dissociation, with giving the conditions of its reversibility, seems to be unquestionable in the light of this discussion. The formula (4) should have the following form:



The examination of CaCO₃ depositions in the lakes (lacustrine chalk), in the waters gravitationally moving in the aeration zone (for example the neo-carbonates in loesses), in caverns (both in dynamical and in statical conditions of their microclimate) and in other deposition cases in carbonate areas should put forward the energy factor of this phenomenon, i.e. the work input from the outside to the system. On the other hand, the role of CO₂ should be recognized as one of the factors facilitating the course of the reaction of CaCO₃ deposition.

EXPLANATIONS OF PHOTOGRAPHS

Phot. 1. Opoka breccia cemented by calcite as a result of CaCO₃ deposition from the infiltrating waters (niche of the spring No 6 in the upper Sanna basin).

Phot. 2. Fresh-water limestone of the "cavern crust" type which covers debris opokas in the niche of the spring No 6.

Phot. 3. Calcite sinters in the roof of the niche of the spring No 6.

