

## AZOTANY W WODACH PODZIEMNYCH ZLEWNI GÓRNEJ LISWARTY

### NITRATES IN GROUNDWATER OF THE UPPER LISWARTA RIVER BASIN

MARTYNA GUZIK<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Liswarta jest lewobrzeżnym dopływem Warty. Chemizm wód podziemnych w zlewni górnej Liswarty jest kształtowany w wyniku czynników naturalnych oraz czynników antropogenicznych. W zakresie czynników naturalnych główny wpływ na jakość wód podziemnych ma litologia utworów strefy aeracji i saturacji oraz zróżnicowanie warunków oksydacyjno-redukcyjnych w zasięgu krążenia wód. Pogarszająca się jakość wód podziemnych na omawianym obszarze jest związana z wpływem czynników antropogenicznych – uwalnieniem i migracją azotanów z powierzchniowych ognisk zanieczyszczeń związanych z uprawą i nawożeniem gleb oraz hodowlą zwierząt, a także działalnością socjalno-bytową w obrębie obszarów wiejskich. Ważnym czynnikiem wpływającym na jakość wód są przemiany hydrogeochemiczne w warunkach poboru wód.

Oceny chemizmu oraz jakości wód podziemnych poziomu czwartorzędowego w obrębie zlewni górnej Liswarty dokonano na podstawie wyników kilkadziesiątu dostępnych analiz chemicznych. Na ich podstawie stwierdzono, że wody podziemne w obszarze badań należą do wód: wielojonowych, słodkich, o odczynie od lekko kwaśnego do lekko zasadowego (pH mieści się w zakresie 5,35–9,56). Mineralizacja tych wód sięga do 672,35 mg/l, średnio wynosi 295,36 mg/l. W badanych wodach zaznaczają się podwyższone stężenia azotanów, siarczanów i niekiedy chlorków, które są wskaźnikami antropogenicznych zanieczyszczeń. Stężenia azotanów w wodach podziemnych sięgają 189,00 mg/l, a zawartość siarczanów w omawianych wodach wynosi od 5,47 do 178,00 mg/l.

Mozaikowy rozkład stężeń azotanów w wodach podziemnych może świadczyć o lokalnym zanieczyszczeniu pojedynczych ujęć, jak również może być związany z początkiem zmian antropogenicznych. Zróżnicowany rozkład stężeń azotanów w poszczególnych studniach i otworach badawczych, zwłaszcza na terenach wiejskich, należy wiązać z zagospodarowaniem terenu.

**Słowa kluczowe:** wody podziemne, azotany, zanieczyszczenie wód, podatność, działalność rolnicza.

**Abstract.** The upper Liswarta River basin is situated in the drainage area of the Warta River. The chemical composition of groundwater in the investigated area is the result of natural and anthropogenic factors. Lithology of the aeration and saturation zones and the differentiation of oxidation-reduction conditions along the path of water circulation have the main influence on groundwater quality. The worsening quality of groundwater in the area of the upper Liswarta River basin is due to the influence of anthropogenic factors including the leaching migration of nitrates from surface contamination spots as a result of soil cultivation and fertilisation, animal farming and social-living activities within rural areas. An important factor influencing the water quality is hydrogeochemical changes in water consumption conditions.

The assessments of groundwater chemistry and quality of the Quaternary aquifer within the upper Liswarta River basin were determined from the results of 74 chemical analyses. The study results indicate that groundwater in the area is represented by multi-ion fresh waters, slightly acid to slightly basic (pH values range from 5.35 to 9.56). The TDS of these waters reaches up to 672.35 mg/l, with average of 295.36 mg/l. The tested waters show the presence of increased concentrations of nitrates, sulfates, and sometimes chlorides, which are the indicators of anthropogenic contaminations. Nitrate concentrations in the groundwaters are up to 189.00 mg/l, and the content of sulfates ranges from 5.47 to 178.00 mg/l.

The mosaic concentration distribution of nitrates in groundwater can suggest local contamination of single water intakes. The differentiated distribution of the nitrates concentration in some wells and observation boreholes, especially in rural area, is probably related the type of land use and land development.

**Key words:** groundwater, nitrate, contamination, vulnerability, agricultural activities.

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Górnośląski, ul. Królowej Jadwigi 1, 41-200 Sosnowiec; e-mail: martyna.guzik@pgi.gov.pl

## WSTĘP

Wody podziemne wykazują dużą podatność na zanieczyszczenia. Szczególnie zagrożenie dla ich jakości stanowią wielkoobszarowe ogniska zanieczyszczeń związane z chemizacją rolnictwa, emisją pyłów i gazów oraz składowaniem odpadów na powierzchni terenu. Przyczyną pogarszania się jakości wód podziemnych jest także przenikanie substancji pochodzących ze ścieków i odpadów komunalnych na obszarach zwartej zabudowy wiejskiej. Prowadzone badania wykazują, że największe obszarowo strefy zanieczyszczeń występują w rejonach o takim właśnie sposobie zagospodarowania terenu.

Duże zagrożenie dla jakości wód podziemnych stanowi jon azotanowy, który jako najbardziej mobilny oraz nieulegający sorpcji może szybko i łatwo migrować w wodach na znaczne odległości. Prowadzone badania wykazały, że w zlewni górnej Liswarty występują często znaczne przekroczenia zawartości azotanów w stosunku do przepisów sanitarnych określonych dla wód pitnych, zawartych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU Nr 61 poz. 417) z dnia 6 kwietnia 2007 r. Polskie przepisy dotyczące zawartości związków azotu w wodach podziemnych dostosowano do wymogów Ramowej Dyrektywy Wodnej Unii Europejskiej.

Badania wykonane w zlewni górnej Liswarty miały na celu: ustalenie genezy zanieczyszczeń wód, powiązanie podwyższonych stężeń azotanów w wodach z charakterem zagospodarowania terenu i transportem konwekcyjnym  $\text{NO}_3^-$  w wodach podziemnych oraz ocenę specjacji związków azotu oraz rozpoznanie relacji wody podziemne–wody powierzchniowe w zlewni. Pomimo że pochodzenie azotanów w wodach podziemnych wiąże się z bardzo różnorodną działalno-

ścią człowieka, najważniejszym czynnikiem zanieczyszczenia wód azotanami jest intensywne rolnictwo, hodowla bydła, stosowanie nadmiernej ilości gnojowicy. Ponieważ związki azotu są zużywane przez rośliny jedynie w okresie wegetacyjnym, nadmiar tych związków jest gromadzony w glebie, skąd przenika do wód podziemnych. Przypuszcza się, że obecne pogarszanie się jakości wód oraz wzrost stężeń azotanów w wodach podziemnych jest efektem działalności rolniczej sprzed kilkudziesięciu lat. W pracy przedstawiono prognozy zmian zawartości azotanów w wodach omawianego terenu.

Ocena stopnia zanieczyszczenia wód podziemnych, jest ważnym czynnikiem ochrony zasobów ujęć wód, które na omawianym obszarze wykazują podwyższone zawartości azotanów. Monitoring wód podziemnych pod kątem ich zanieczyszczenia azotanami jest zgodny z obowiązującą Ramową Dyrektywą Wodną oraz Dyrektywą Azotanową Unii Europejskiej.

Na obszarze badań nastąpiła w ostatnim czasie znaczna zmiana stosunków wodnych związana z oddziaływaniem antropogenicznym, przede wszystkim pracami hydrotechnicznymi w dolinie Liswarty oraz w zlewni Potoku Jeżowskiego (Młynówki).

Taka sytuacja stwarza realne zagrożenie dla jakości wód poziomów użytkowych. Zagrożenie dotyczy nie tylko wód gruntowych pierwszego poziomu, ale także wód głębszych poziomów wodonośnych, eksploatowanych przez ujęcia komunalne. Badania prowadzone przez autorkę miały na celu potwierdzenie obecności azotanów, zwłaszcza w przypowierzchniowych warstwach wodonośnych (Guzik i in., 2001, 2004; Guzik, 2003).

## CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Pod względem administracyjnym obszar zlewni górnej Liswarty należy do województwa śląskiego, a jedynie zachodnie jej fragmenty należą do województwa opolskiego.

Zgodnie z regionalizacją fizycznogeograficzną Kondraczkiego (2000) omawiany obszar leży na pograniczu dwóch makroregionów: Wyżyny Śląsko-Krakowskiej i Niziny Śląskiej, w zasięgu mezoregionów: Progu Woźniczego, Obniżenia Liswarty-Proсны oraz części Progu Herbskiego.

Jest to obszar urozmaicony pod względem morfologicznym i geomorfologicznym. W terenie wyraźnie dominuje Próg Woźnicki, który tworzy szereg wzniesień zbudowanych z utworów triasu górnego, głównie wapieni woźnickich. Dolina Liswarty ma charakter erozyjny, jest obniżeniem wyerodowanym w utworach jury dolnej i środkowej, wypełnionym piaszczystymi utworami czwartorzędu.

Zlewnia górnej Liswarty należy do dorzecza Odry. Znaczna część obszaru badań jest odwadniana przez lewo-brzeżny dopływ Liswarty – Potok Jeżowski. Ciekii spływające ze wzniesień Progu Woźniczego koncentrują się w okolicy Ciasnej i tam łączą się z Potokiem Jeżowskim.

W omawianym rejonie przeważają lasy (ok. 58%) i pola uprawne.

Obszar badań jest słabo zaludniony i zurbanizowany. Na obszarach wiejskich dominuje intensywna gospodarka hodowlana. Fermi hodowlane oraz duże gospodarstwa rolne znajdują się w okolicach miejscowości: Zborowskie, Panozów, Sieraków, Glinica, Kochcice i Boronów.

Większość miejscowości jest podłączona do grupowych ujęć i sieci wodociągowych, ale znaczna część ludności zamieszkująca ten teren korzysta z własnych przydomowych

studni gospodarskich. Gminne oczyszczalnie ścieków, o różnym stanie technicznym, znajdują się w Sierakowie, Kochcicach, Lisowie, Herbach i Boronowie. Mniejsze miejscowości nie są skanalizowane. Większość gospodarstw odprowadza ścieki do szamb, których stan techniczny często nie odpowiada wymaganym dziś standardom. Do rzadkości należą ekologiczne, przydomowe oczyszczalnie ścieków.

Lokalizację punktów badawczych przedstawiono na mapie dokumentacyjnej (fig. 1).

#### ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ

Bezpośrednie podłoże utworów czwartorzędowych budują monoklinalnie zapadające z południowego zachodu na północny wschód utwory triasu górnego (stanowiące pod-

łoże czwartorzędu na znacznej powierzchni terenu badań), reprezentowane przez osady należące do formacji z Lisowa i formacji z Woźnik (Haisig, Wilanowski, 1983). Osady formacji z Woźnik tworzą szereg wychodni w okolicach Lublińca, Lubecka, Glinicy oraz Panoszowa, a także występują w postaci niewielkich wychodni w okolicach Kochanowice, Sadowa i Boronowa, gdzie osiągają miąższość 40–84 m (Wilanowska, Liszka, 1997). Dominujący typ skał formacji z Woźnik to górnotriasowe ility i łowce pstry z przeławieniami piaskowców i mułowców oraz wapieni woźnickich. Wkładowe wapieni w serii ilastej mają na ogół grubość kilkadziesiąt centymetrów.

Utwory jury dolnej występują pod osadami czwartorzędu w północno-wschodniej części omawianego obszaru oraz leżą izolowanymi płacami na osadach triasu górnego w części południowej. Występujące na tym terenie utwory jury dol-

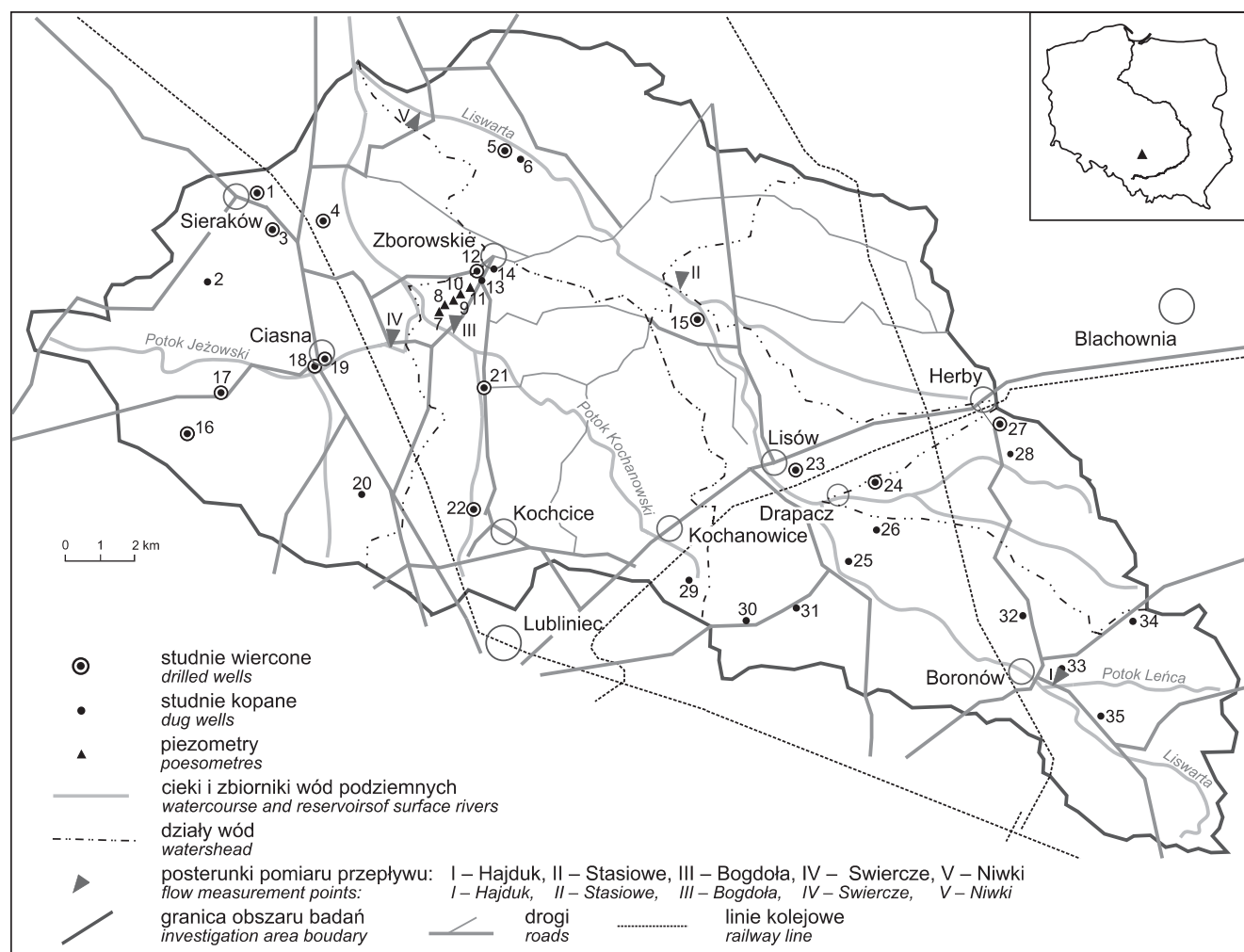


Fig. 1. Mapa dokumentacyjna obszaru badań w rejonie zlewni górnej Liswarty

Location map of the upper Liswarta River basin

nej to głównie osady warstw kaliskich i olewińskich. Osady warstw kaliskich są reprezentowane przez kompleks ilasto-mułowcowo-piaszczysty o miąższości kilkunastu metrów. Piaszki i żwiry warstw olewińskich występują w formie płatów, z których są zbudowane niewielkie pagóry mające charakter ostańców. W północno-wschodniej części terenu, na wschód od Liswarty, w podłożu utworów czwartorzędowych, występują ropy, mułki i mułowce warstw wieluńskich łysieckich dolnych oraz piaszki i piaskowce warstw łysieckich górnych. Na powierzchni widoczne są w rejonie Kochanowic, Glinicy oraz w rejonie Zborowskiego i Panoszowa.

Osady jury dolnej dominują wśród osadów starszego podłoża, tworząc również wychodnie w południowo-wschodniej części obszaru badań w okolicach Zump.

Utwory czwartorzędowe budują zwartą pokrywę w centralnej i zachodniej części obszaru oraz w obniżeniach dolin rzecznych. Pokrywy czwartorzędowej brak jest natomiast w wielu miejscach w części południowo-wschodniej. Miąższość osadów czwartorzędowych poza dolinami rzecznyymi wynosi od 10 do 15 m, a w dolinach rzek osiąga 30–40 m. Na powierzchni terenu występują osady zlodowacenia odry i wisły; starsze wypełniają doliny kopalne. Zlodowacenie odry reprezentują głównie osady lodowcowe i wodnolodowcowe. Z piasków i żwirów glacialnych oraz glin zwałowych zbudowane są wysoczyzny morenowe. Największa z nich rozciąga się wzdłuż progu górnotriasowego. Mniejsze obszary wysoczyzn morenowych znajdują się na wschód od Panoszowa oraz w północnej części omawianego obszaru. W okolicy Sierakowa, występują kemy zbudowane z piasków, żwirów i mułków. Znaczną część obszaru pokrywają piaszki i żwiry fluwioglacjalne, tworzące rozległe równiny wodnolodowcowe. Wzdłuż dolin Liswarty i Potoku Jeżowskiego, w okresie zlodowacenia wisły, powstały rozległe tarasy zbudowane z piasków i żwirów. Osady holocenu są reprezentowane przez mułki, piaszki i żwiry rzeczne oraz torfy (Haising i in., 1983).

#### WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

W rejonie badań występują trzy użytkowe piętra hydrogeologiczne: czwartorzędowe, jurajskie i triasowe. Obszar badań jest położony w obrębie jednolitej części wód podziemnych – JCWPd nr 94 (Herbich i in., 2005), a niewielki jego południowy fragment leży w obrębie triasowego głównego zbiornika wód podziemnych – GZWP nr 328, Lubliniec–Myszków (Kleczkowski, red., 1990).

Czwartorzędowe piętro wodonośne występuje na przeważającej części obszaru badań, jednak ze względu na dużą zmienność miąższości warstwy wodonośnej kryteria użytkowości są spełnione tylko w strefie doliny Liswarty oraz

Potoku Jeżowskiego. Warstwę wodonośną budują piaszki i żwiry rzeczne interglacjalna mazowieckiego oraz leżące na nich piaszki i żwiry zlodowacenia wisły. Na wysoczyznach wody podziemne występują w piaskach, żwirach i mułkach kemów oraz tarasów kemowych.

Poziomy czwartorzędowe są zasilane na wysoczyznach bezpośrednio poprzez infiltrację wód opadowych, a drenowane przez rzekę Liswartę, Potok Jeżowski oraz mniejsze cieki. Kierunki przepływu wód poziomów czwartorzędowych są zmienne i zależne od odwadniającego dany obszar cieku. Zwierciadło wód podziemnych występuje na głębokości od kilkudziesięciu centymetrów do kilkunastu, a nawet do kilkudziesięciu metrów w rejonie Sierakowa, Panoszowa oraz Ciasnej. W większości przypadków zwierciadło ma charakter swobodny, niekiedy lekko napięte.

Wydajności studni wahają się od 1,20 do 64,60 m<sup>3</sup>/h. Średnia wydajność jednostkowa wynosi 3,20 m<sup>3</sup>/h / na 1 m depresji (K. Rubin, H. Rubin, 2000). Wartość współczynnika filtracji osadów w południowej części obszaru badań według Razowskiej i Cudak (2000) wynosi średnio  $9 \times 10^{-5}$  m/s, tj. 7,80 m/d.

Jurajskie piętro wodonośne jest reprezentowane przez poziom wodonośny związany z piaszczystymi i piaszczysto-żwirowymi utworami warstw olewińskich i kaliskich oraz łysieckich. Miąższość warstw olewińskich jest zmienna i wynosi od 10 do 20 m. Ze względu na monoklinalny układ warstw, głębokość ich położenia zmienia się w przedziale od kilku do kilkudziesięciu metrów. Poza wychodniami jury jest to poziom o zwierciadle napiętym, które stabilizuje się na głębokości od kilku do kilkunastu metrów. Współczynnik filtracji wynosi średnio  $1,7 \times 10^{-4}$  m/s, tj. 14,67 m/d, a wydajności potencjalne studni mieszczą się w granicach od 30,00 m<sup>3</sup>/h w rejonie wychodni do 70 m<sup>3</sup>/h w rejonie Herbów.

Warstwy łysieckie nie tworzą ciągłej serii, a ich miąższość waha się od kilku do kilkunastu metrów. Większe ujęcie wód z warstw czwartorzędowo-jurajskich, o zasobach eksploatacyjnych ponad 65,40 m<sup>3</sup>/h, zaopatruje w wodę Błachownię i okolice. Kilka ujęć wód z poziomu dolnojurajskiego, np. w Herbach, ma zatwierdzone zasoby eksploatacyjne przekraczające 50 m<sup>3</sup>/h (Razowska, Cudak, 2000).

Triasowe piętro wodonośne na omawianym obszarze badań jest reprezentowane fragmentarycznie przez utwory retyku górnego. Poziom wodonośny tworzą piaskowce retyku oraz osady węglanowe, tzw. wapienie woźnickie. Występują one wśród kompleksu ilowcowo-mułowcowego triasu górnego, w pasie przebiegającym od Woźnik przez Lubliniec do Pawonkowa. W granicach terenu badań poziom ten nie jest ujmowany.

Rzędne zwierciadła wód podziemnych, na badanym obszarze, wahają się od ok. 230 m n.p.m. (na północy obszaru) do przeszło 280 m n.p.m. (w jego południowo-wschodniej części).



## METODYKA

Badania terenowe w obrębie zlewni górnej Liswarty prowadzono od 2000 r. Wykonano 70 analiz polowych, w ramach których pomierzono: odczyn pH, przewodność elektrolityczną właściwą (PEW), potencjał redoks, temperatury. Oznaczono także zawartość związków azotu w postaci azotanów i azotynów.

W celu zbadania jakości wód gruntowych, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości azotanów w tych wodach, wytypowano dwa poligony badawcze. Pierwszy z nich zlokalizowano w obrębie intensywnie uprawianych pól w rejonie miejscowości Zborowskie Dolne. W ciągu poligonowym umieszczono punkty badawcze o numerach 7–14, w tym dwie studnie gospodarskie ujmujące płytkie wody podziemne, jedną studnię wierconą oraz pięć piezometrów badawczych, z czego cztery odwiercono na gruntach intensywnie uprawianych rolniczo. Jedynie piezometr nr 7 został odwiercony w lesie. Piezometry zostały zlokalizowane zgodnie z kierunkiem przepływu wód gruntowych w zlewni Potoku Jeżowskiego (Młynówki). Punkty badawcze drugiego poligonu zaznaczono na mapie dokumentacyjnej numerami: 25, 26, 28, 30 i 31 (fig. 1). Punkty te zlokalizowano w pobliżu pól uprawnych, lokalnych ognisk zanieczyszczeń oraz zabudowań w miejscowościach: Harbułtowice, Droniowice, Mochała, Kierzki i Kalina. Miejscowości te mają charakter rolniczy i nie są skanalizowane. Głębokości studni wynoszą od 2,30 m do 5,90 m. Zwierciadło wód gruntowych jest położone na głębokości od 1,40 do 4,70 m.

Podczas prowadzonych badań polowych wykonano pomiary następujących wskaźników wód podziemnych: odczynu pH, potencjału utleniająco-redukcyjnego (Eh), przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW), temperatury wód oraz pomiarów zawartości azotanów i azotynów.

Do pomiaru pH w terenie użyto cyfrowego pehametru mikroprocesorowego, SP-300 firmy Slandii oraz sondy pH/T30 Win Lab zespolonej z czujnikiem temperatury. Wartości odczytywano z dokładnością do 0,01.

Pomiar potencjału utleniająco-redukcyjnego (Eh), który jest miarą podatności danego środowiska wód podziemnych na procesy utleniająco-redukcyjne, wykonano z dokładnością 1mV, przy zastosowaniu elektrody zespolonej typu ERPt-13 firmy Elmetron. Pomiar Eh wykonano dla wód w niektórych studniach kopanych oraz piezometrach badawczych zlokalizowanych w obszarach intensywnych upraw rolnych.

Przewodność elektrolityczna właściwa (PEW) określana potocznie konduktancją, jest najczęściej mierzonym parametrem wód. Wynika to ze ścisłej korelacji pomiędzy PEW a ilością substancji rozpuszczonych w wodzie. Pomiarów przewodności z dokładnością do 1 $\mu$ S/cm dokonano bezpośrednio w terenie sondą konduktometryczną Win Lab, przy użyciu konduktometru SC-300 z automatyczną kompensacją temperatury, wyprodukowanego przez firmę Slandii.

Temperatura wód podziemnych jako podstawowy czynnik wpływający na przebieg procesów hydrogeochemicznych została pomierzona w terenie przy użyciu sondy pH/T30 WinLab zespolonej z czujnikiem temperatury, z dokładnością do 0,1°C.

Do oznaczania azotanów i azotynów w terenie, zastosowano polowy zestaw odczynników ze skalą barwną, firmy Riedel-de Haen. Zawartość związku określono odczytując intensywność zabarwienia skali z dokładnością do 0,001 mg/l w przypadku azotynów, a z dokładnością do 1 mg/l w przypadku azotanów.

Badania polowe uzupełniono badaniami laboratoryjnymi. Odczyn pH zmierzono metodą pehametryczną za pomocą aparatury pH 204, Slandii. Do pomiaru przewodnictwa elektrolitycznego metodą konduktometryczną posłużono się sprzętem CM 204, Slandii. Aniony oznaczono metodą chromatografii cieczowej HPLC aparaturą Ion Chrom (UV) Kond., Waters. Kationy oraz P<sub>T</sub> oznaczono metodą ICP-AES aparaturą BLY 70 Geoplasma, JobinYvon. Metoda spektrofotometryczna SPFW, przy wykorzystaniu aparatury Caryle Varian posłużyła do oznaczenia zasadowości ogólnej, twardości oraz HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, zawartości materii organicznej, całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC), chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) i Fe<sup>2+</sup>.

Laboratoryjne oznaczenie składników chemicznych wód wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie, które posiada Certyfikat Akredytacji w dziedzinie badań środowiska pod kątem badania wód.

Do oceny współczesnego tła hydrogeochemicznego wykorzystano dane z analiz pochodzących z okresu od 1999 do 2004 r. Oprócz analiz chemicznych wykonanych przez autorkę, wykorzystano także wyniki badań prowadzonych na potrzeby monitoringu regionalnego oraz dostępne wyniki analiz archiwalnych. Oceny współczesnego tła hydrogeochemicznego dokonano dla 11 wybranych składników chemicznych zawartych w wodach podziemnych. Pod uwagę wzięto także wartości przewodnictwa elektrycznego właściwego. Uwzględniono wyniki badań fizyczno-chemicznych wód pochodzących z 35 punktów obserwacyjnych, w postaci piezometrów, studni kopanych i wierconych. Ostatecznie, do oceny tła hydrogeochemicznego wykorzystano od 42 do 44 wyników badań składu chemicznego wody. Tło azotanowe wyznaczono natomiast na podstawie wyników 74 analiz. Tło hydrogeochemiczne wybranych składników chemicznych wód podziemnych zostało wyznaczone zgodnie z metodą zaproponowaną przez Macioszczyk (1987, 1990), na podstawie krzywych kumulacyjnych, gdyż tylko ta metoda pozwala na interpretacje zbiorów nie w pełni jednorodnych.

Do rozpoznania warunków hydrodynamicznych oraz określania czasu przepływu wód podziemnych w rejonie badań, zastosowano matematyczne modelowanie przepływu

wód podziemnych. Symulację numeryczną zrealizowano za pomocą algorytmu MODFLOW-96 (McDonald, Harbaugh, 1984) pracującym w nakładce Processing MODFLOW (PM-WIN), opracowanym przez Wen-Hsing Chiang i Kinzelbacha (2003). Modelowaniem objęto cały obszar zlewni Górnej Liswarty o powierzchni 600 km<sup>2</sup>.

Wykorzystując program MODFLOW i stosując moduł PM PATH, dokonano symulacji trajektorii hipotetycznych cząstek wody oraz określono czas przepływu na podstawie wygenerowanej w obliczeniach siatki hydrodynamicznej

Do przygotowania danych wejściowych wykorzystano dane hydrogeologiczne dostępne w dokumentacjach hydrogeologicznych i opracowaniach kartograficznych, wyniki próbnych pompowań z eksploatowanych ujęć wód podziem-

nych oraz pomiary zwierciadła wody wykonane w latach 2001–2003.

W celu zobrazowania procesów kształtowania chemizmu wód podziemnych utworzono model hydrogeochemiczny. Do podstawowych narzędzi należą oprogramowania komputerowe: WATEQ 4F (Ball, Nordstrom, 1991), NETPATH (Plummer i in., 1991), PHREEQ (Parkhurst, 1995) oraz program służący do wizualizacji AQUACHEM (Waterloo Hydrogeologic, 2005). W celu zobrazowania procesów kształtujących chemizm wód podziemnych na obszarze zlewni Liswarty autorka zastosowała program PHREEQC, który jest wykorzystywany do symulowania specjacji i procesów zachodzących w wodach naturalnych. Badanie składu fazowego próbek wykonano przy użyciu dyfraktrometru rentgenowskiego.

## WYNIKI BADAŃ SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD PODZIEMNYCH

Chemizm wód podziemnych na obszarze badań kształtują czynniki naturalne i antropogeniczne. W zakresie czynników naturalnych główny wpływ na jakość wód podziemnych ma litologia utworów strefy aeracji i saturacji oraz zróżnicowanie warunków oksydacyjno-redukcyjnych w zasięgu krążenia wód. Wpływ czynników antropogenicznych polega na uwolnieniu i migracji azotanów z powierzchniowych ognisk zanieczyszczeń. Dotyczy to zwłaszcza ognisk

zanieczyszczeń związanych z uprawą i nawożeniem gleb oraz hodowlą zwierząt, a także z działalnością socjalno-bytową w obrębie obszarów wiejskich. Ważnym czynnikiem są także przemiany hydrogeochemiczne w warunkach poboru wód.

Analiza wyników badań wykazała, że wody podziemne są wodami słodkimi o odczynie od lekko kwaśnego do lekko zasadowego, pH mieści się w zakresie od 5,35 do 9,56 (tab. 1).

Tabela 1

### Zestawienie podstawowych wielkości statystycznych wybranych składników chemicznych wód podziemnych zlewni górnej Liswarty

List of basic statistical values of selected chemical components of groundwater in the upper Liswarta River basin

Oznaczona cecha lub jon	Liczebność	Minimum	Maksimum	Średnia arytmetyczna	Mediana	Odchylenie standardowe	Zakres tła <sup>1</sup>
Odczyn (pH)	44	5,35	9,56	6,55	6,37	0,74349	5,60–7,40
Przewodność elektrolityczna (Eh) [μS/cm]	44	87	1090	460	386,50	250,56053	100–830
Mineralizacja [mg/l]	44	59,40	672,35	295,36	262,893	168,10154	87,000–560,000
Na [mg/l]	44	1,50	59,20	13,56	9,05	13,54564	2,500–25,000
Ca [mg/l]	44	9,10	123,60	49,55	43,15	27,58248	12,000–85,000
Mg [mg/l]	44	1,20	26,00	7,74	7,05	4,62573	1,500–12,000
Mn [mg/l]	44	0,00	0,60	0,13	0,049	0,18234	0,015–0,430
Cl [mg/l]	44	2,83	59,20	24,93	20,05	20,31324	2,500–47,500
SO <sub>4</sub> [mg/l]	44	5,47	178,00	57,61	57,75	33,66899	0,000–87,000
HCO <sub>3</sub> [mg/l]	42	8,40	307,00	80,90	32,50	79,14484	8,000–170,000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	74	0,00	189,00	44,99	29,00	46,14648	5,000–120,000

<sup>1</sup> wg Macioszczyk (1990)

<sup>1</sup> according to Macioszczyk (1990)

Mineralizacja badanych wód waha się od 59,40 do 672,35 mg/l, średnio 295,36 mg/l. Bardzo niska mineralizacja w niektórych z badanych próbek wody wynika z faktu, że są to wody podziemne podlegające bardzo szybkiej infiltracji, których zwierciadło jest położone na głębokości od 0,40 do 1,50 m p.p.t. W badanych wodach zaznacza się obecność podwyższonych stężeń azotanów, siarczanów i niekiedy chlorków, które są wskaźnikiem antropogenicznych zanieczyszczeń wód. Stężenia azotanów w wodach podziemnych sięgają 190 mg/l, a zawartość siarczanów w omawianych wodach wynosi od 5,47 do 178,00 mg/l.

Typ chemiczny badanych wód podziemnych określono na podstawie klasyfikacji Szczukariewa-Prikłońskiego. Zgodnie z tą klasyfikacją uwzględniono obecność w wodzie wszystkich jonów, które występują w ilościach przekraczających 20% mval ogólnej ich zawartości w wodzie. Wody podziemne w rejonie badań należą najczęściej do wód: trzy-, cztero- lub pięciodonowych. Są to przeważnie wody typu:  $\text{HCO}_3\text{-NO}_3\text{-Ca-Mg}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Na}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Cl-SO}_4\text{-Ca-Na}$ .

Wody piętra czwartorzędowego charakteryzują się zróżnicowanym składem chemicznym oraz zmiennymi właściwościami fizycznymi. Zmienność tę należy przypisać dużej podatności na zanieczyszczenia wód gruntowych w warstwach czwartorzędowych.

Wielojonowość wód, czyli występowanie klas wód pięcio-, a nawet sześciodonowych w naszych warunkach klimatycznych, świadczy najczęściej o zakłóceniu naturalnych czynników kształtujących chemizm wód (Macioszczyk, Witczak, 1999). Zakłócenia takie przeważnie są związane z antropopresją. Również mozaikowa zmienność poszczególnych dobrze migrujących w wodach jonów może stanowić jeden z przejawów zmian antropogenicznych. Taki rozkład stężeń azotanów w wodach podziemnych nie jest jednak jednoznaczny z początkiem zmian antropogenicznych. Może on świadczyć także o lokalnym zanieczyszczeniu pojedynczych ujęć (*opt. cit.*). Zróżnicowany rozkład stężeń azotanów w poszczególnych studniach i otworach badawczych, zwłaszcza na terenach wiejskich, należy wiązać z charakterem zagospodarowania terenu, co swoimi badaniami potwierdzili również Żurek (1995) oraz Kachnic (2001). Podwyższone zawartości związków azotu w wodach podziemnych często są związane z zanieczyszczeniem samych ujęć, do których szczególnie w przypadku wiejskich studni kopanych przedostają się ścieki bytowe lub hodowlane (Bagińska, 1992).

Prawie w 50% badanych próbek wód podziemnych znaczącą rolę odgrywa jon  $\text{NO}_3^-$ , osiągając stężenia przekraczające 20% mval sumy anionów. Wyniki te dotyczą zwłaszcza wód gruntowych i świadczą o ich postępującym zanieczyszczeniu azotanami.

Azotany spotyka się również w wodach nieprzeobrażonych antropogenicznie, a ich obecność w tych wodach jest

związana z obiegiem azotu w przyrodzie. Naturalne tło hydrogeochemiczne dla azotanów wg Witczaka i Adamczyka (1994, 1995), waha się od 0,00 do 1,00 mg/l. Niski poziom tła hydrogeochemicznego dla azotanów świadczy o równoważeniu się ładunków azotu wprowadzanych do obiegu.

Tło współczesne jest znacznie zmienione w stosunku do tła pierwotnego sprzed okresu antropopresji, zwłaszcza dla wód gruntowych. Ze względu na szybkość infiltracji w ośrodkach porowych, wpływ działalności antropogenicznej jest szybko widoczny (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Autorka szczególnie dokładnie ustaliła współczesne tło azotynowe, uwzględniając także chlorki i siarczany – składniki chemiczne również charakterystyczne dla obszarów użytkowanych rolniczo. Pod uwagę wzięła także wartości przewodnictwa elektrycznego właściwego.

W omawianym rejonie tło hydrogeochemiczne aktualne dla azotanów, w zależności od charakteru zagospodarowania terenu, mieści się w granicach od 5 do 120 mg/l (tab. 1).

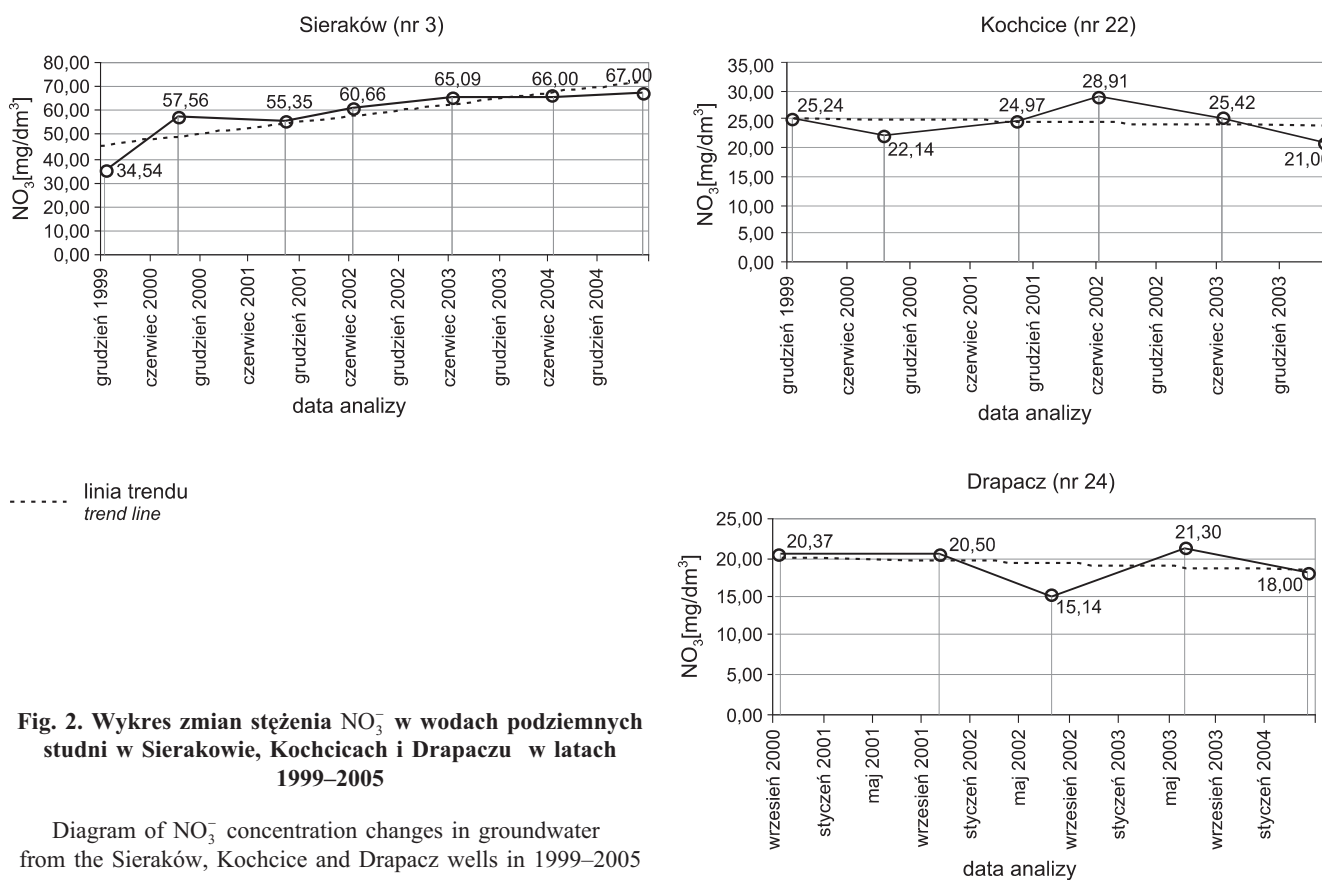
Zestawienie podstawowych wielkości statystycznych wybranych składników chemicznych wód podziemnych wraz z zakresem tła hydrogeochemicznego przedstawiono w tabeli 1.

Na obszarze zlewni górnej Liswarty przepływ jest zbyt szybki, aby mogło nastąpić samooczyszczenie. Warunki filtracji są zmienne, ale istnieją obszary, gdzie współczynnik filtracji jest wysoki i sięga 40 m/d.

Azotany są stabilne tylko w strefie natlenienia. Wraz z głębokością następuje spadek potencjału redoks powodując uruchomienie procesu redukcji azotanów. Strefa redukcji azotanów może znajdować się na różnych głębokościach i jest uzależniona od czasu przepływu wód oraz zdolności redukcyjnych osadów. Zmiana warunków redoks jest funkcją głębokości, a tym samym proces redukcji azotanów jest funkcją czasu (Walraevens, Eppinger, 2005).

Wyniki badań próbek wody ze studni wierconych prowadzone na przestrzeni ostatnich lat wskazują na postępującą w czasie degradację jakości wód azotanami. Trwałą tendencję wzrostu azotanów w wodach zanotowano w studniach w Sierakowie (studnia wiercona nr 3, fig. 2), w Ciasnej (zakłady „Kospan”) (studnia wiercona nr 19) oraz w Lisowie (Zakład Prefabrykatów Betonowych) (studnia wiercona nr 23). W wodach z tych studni stężenia azotanów znacznie przekroczyły stężenia przewidziane dla wód pitnych, zawarte w obowiązujących przepisach sanitarnych.

Wody podziemne ze studni w Kochcicach (studnia wiercona nr 22), Drapaczu (studnia wiercona nr 24) (fig. 2) i Zborowskim (studnia wiercona nr 12) wykazują tendencję do antropogenicznych przekształceń chemizmu oraz wzrostu stężeń azotanów. Początkowe stadium antropogenicznych przekształceń, to według Macioszczyk i Witczaka (1999) stwierdzenie trendu zmian, bo definicja nie wprowadza żadnych ograniczeń w tych zakresach stężeń.



**Fig. 2. Wykres zmian stężenia NO<sub>3</sub><sup>-</sup> w wodach podziemnych studni w Sierakowie, Kochcicach i Drapaczu w latach 1999–2005**

Diagram of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration changes in groundwater from the Sieraków, Kochcice and Drapacz wells in 1999–2005

W wodzie ze studni znajdującej się na terenie szkoły w miejscowości Zborowskie (badania prowadzono w latach 1994–2002) zanotowane stężenia azotanów mieszczą się w granicach 26,60–44,30 mg/l. W wodach ze studni w Kochcicach (badania prowadzono w latach 1999–2004) wyniki zanotowanych stężeń azotanów wynosiły od 21,00 do 28,91 mg/l. W miejscowości Drapacz (badania prowadzono

w latach 2000–2004) stężenie azotanów w wodzie podziemnej wynosiło od 18,00 do 21,30 mg/l.

O aktualnym stężeniu azotanów występującym w wodach podziemnych decyduje poziom nawożenia w przeszłości, tj. w drugiej połowie lat 70. i w latach 80. XX w. (Witczak i in., 2003).

## HYDRODYNAMICZNY MODEL KRĄŻENIA WÓD

W celu rozwiązania zagadnień związanych z rozpoznaniem warunków hydrodynamicznych oraz określeniem czasu przepływu wód podziemnych w rejonie badań, zastosowano matematyczne modelowanie przepływu wód podziemnych. Zgodnie z założeniami modelu koncepcyjnego, czwartorzędowo-jurajskie piętro wodonośne potraktowano jako układ jednowarstwowy o rozproszonym strumieniu filtracji.

Na modelu odwzorowano ukształtowanie powierzchni terenu na podstawie map topograficznych w skali 1:50 000.

Wykorzystując możliwości programu obliczeniowego założono, że modelowana warstwa wodonośna ma swobodne zwierciadło wody oraz, że istniejąca powierzchnia piezometryczna jest powierzchnią quasi-ustaloną.

Hydrodynamiczny model krążenia wód na obszarze badań, wraz przebiegiem linii prądu oraz czasem dopływu, przedstawiono na figurze 3.

W modelowanym obszarze przyjęto uśrednione wartości współczynników filtracji, opierając się na wynikach próbnych pompowań przeprowadzonych na ujęciach wyznaczono-



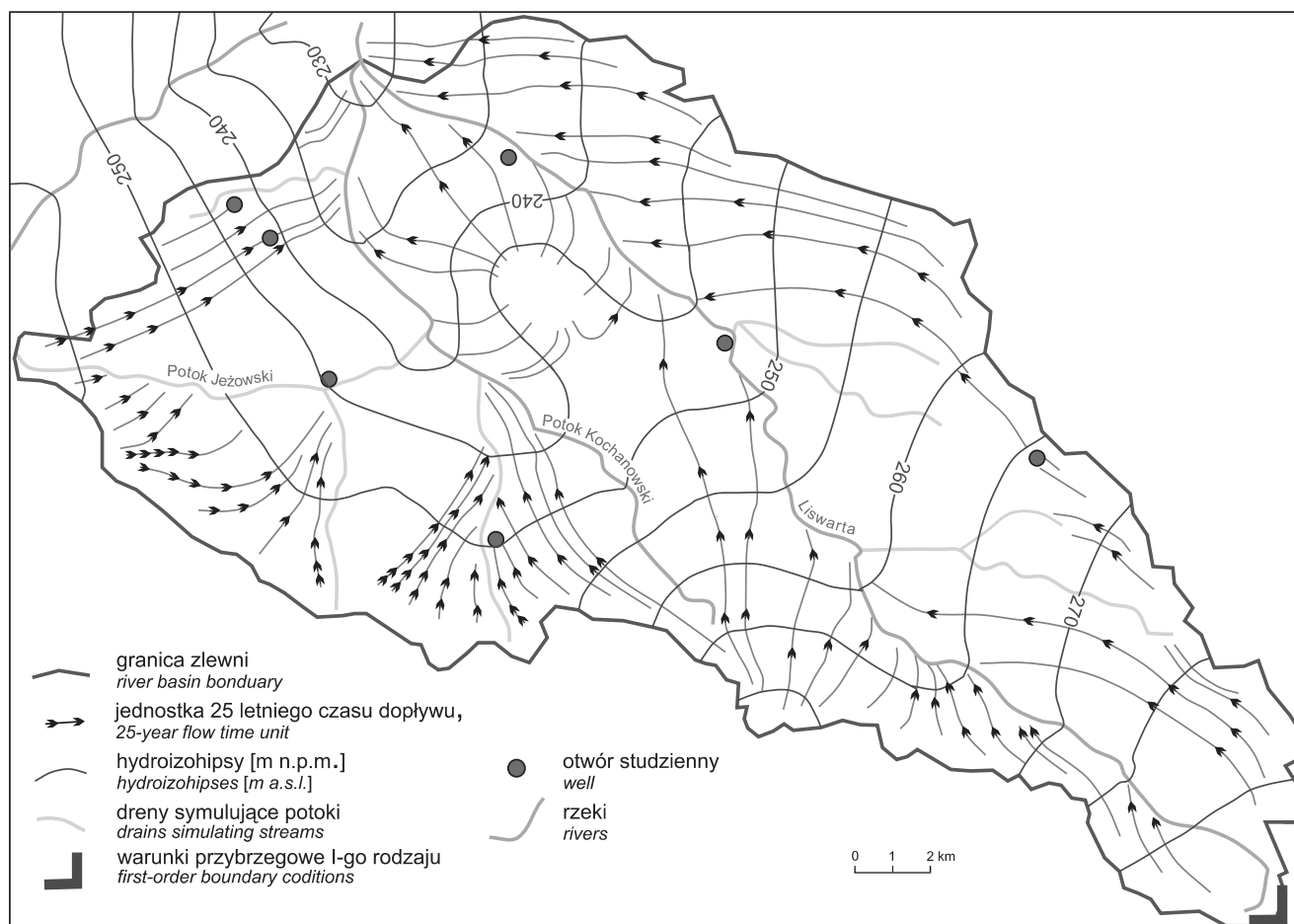


Fig. 3. Hydrodynamiczny model krążenia wód podziemnych na obszarze zlewni górnej Liswarty

Hydrodynamic model of groundwater circulation in the upper Liswarta River basin

nych do badań, a wartości porowatości efektywnej skał dobrano na podstawie literatury (Kovács, 198; Dąbrowski, 1982). Najkorzystniejsze parametry hydrogeologiczne mają

piaszczysto-żwirowe osady rzeczne, znajdujące się w dolinie Liswarty oraz w dolinach potoków Jeżowskiego i Kochanowskiego.

## MODEL RÓWNOWAGI CHEMICZNEJ

W celu zobrazowania procesów kształtowania chemizmu wód podziemnych tworzy się modele hydrogeochemiczne. Ważną rolę przy modelowaniu zmian chemizmu odgrywają modele koncepcyjne mające na celu rozpoznanie kierunków przemian chemicznych w wodach.

W celu zobrazowania procesów kształtujących chemizm wód podziemnych, jak już wspomniano w rozdziale dotyczącym metodyki badań, zastosowano program

PHREEQC. Program ten jest stosowany do symulowania specjacji i procesów zachodzących w wodach naturalnych. Pozwala przede wszystkim obliczać: formy migracji składników roztworu wodnego (specjacje) oraz wskaźniki nasycenia (SI) roztworu względem określonych faz mineralnych, a także przebieg reakcji woda-skała, w wydzielonym fragmencie ośrodka zawierającego wodę i reagujące z nią substancje ośrodka skalnego.

Modelowanie hydrogeochemiczne wykonano dla wybranych punktów badawczych (piezometry 7–11), zlokalizowanych w granicach poligonu badawczego w miejscowości Zborowskie (fig. 1).

Procesy fizyczno-chemiczne zachodzące w wodach podziemnych są uwarunkowane składem chemicznym wód dopływających (infiltrujących) do ośrodka skalnego oraz składem chemicznym danego ośrodka. Badania składu fazowego próbek pobranych w rejonie poligonów badawczych dokonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego. Fazy mineralne obecne w próbkach to: kwarc, skalenie: sodowe i potasowe, kaolinit, muskowit, illit, chloryt, wermikulit, amfibol, fosforan, kalcyt, dolomit, getyt, lepidokrokit.

Przeprowadzone modelowanie hydrogeochemiczne pozwoliło na zaprezentowanie podstawowych specjacji azotu w wodzie w warunkach równowagi jonowej. Wyniki tego modelowania (tab. 2), wskazują, że dominującą formą azotu w omawianych wodach jest jon azotanowy, występujący w znaczących ilościach. Jego stężenie wyrażone za pomocą molalności jest najbardziej znaczące i mieści się w granicach od  $8,140 \cdot 10^{-4}$  do  $6,306 \cdot 10^{-3}$ . Stężenia pozostałych form azotu są zdecydowanie niższe, nawet o kilka rzędów. W przypadku mało rozpowszechnionej specjacji azotu tj:  $Mn(NO_3)_2$ , molalność mieści się w zakresie od  $3,494 \cdot 10^{-12}$  do  $9,487 \cdot 10^{-10}$ .

Tabela 2

Formy azotu występujące w wodach z wybranych punktów badawczych na podstawie modelowania hydrogeochemicznego  
Nitrogen forms occurring in waters from selected testing points

Numer otworu	Forma azotu	Molalność [ $m_i$ ]	Aktywność [ $a_i$ ]	Log molalności	Log aktywności
7 (piezometr)	$NO_3^-$	$8,140 \cdot 10^{-4}$	$7,765 \cdot 10^{-4}$	-3,089	-3,110
	$NH_4^+$	$4,87 \cdot 10^{-6}$	$4,756 \cdot 10^{-6}$	-5,302	-5,323
	$NH_4SO_4^-$	$1,079 \cdot 10^{-8}$	$1,030 \cdot 10^{-8}$	-7,967	-7,987
	$NH_3$	$6,471 \cdot 10^{-10}$	$6,474 \cdot 10^{-10}$	-9,189	-9,189
	$Mn(NO_3)_2$	$3,494 \cdot 10^{-12}$	$3,496 \cdot 10^{-12}$	-11,457	-11,456
8 (piezometr)	$NO_3^-$	$5,170 \cdot 10^{-3}$	$4,801 \cdot 10^{-3}$	-2,287	-2,319
	$Mn(NO_3)_2$	$9,551 \cdot 10^{-11}$	$9,562 \cdot 10^{-11}$	-10,020	-10,019
9 (piezometr)	$NO_3^-$	$5,599 \cdot 10^{-3}$	$5,101 \cdot 10^{-3}$	-2,252	-2,292
	$Mn(NO_3)_2$	$9,118 \cdot 10^{-12}$	$9,134 \cdot 10^{-12}$	-11,040	-11,039
10 (piezometr)	$NO_3^-$	$7,005 \cdot 10^{-3}$	$6,390 \cdot 10^{-3}$	-2,155	-2,194
	$Mn(NO_3)_2$	$3,373 \cdot 10^{-10}$	$3,379 \cdot 10^{-10}$	-9,472	-9,471
11 (piezometr)	$NO_3^-$	$6,177 \cdot 10^{-3}$	$5,583 \cdot 10^{-3}$	-2,209	-2,245
	$NH_4^+$	$4,985 \cdot 10^{-6}$	$4,582 \cdot 10^{-6}$	-5,302	-5,339
	$NH_4SO_4^-$	$1,285 \cdot 10^{-8}$	$1,185 \cdot 10^{-8}$	-7,891	-7,926
	$NH_3$	$8,024 \cdot 10^{-10}$	$8,035 \cdot 10^{-10}$	-9,096	-9,095
	$Mn(NO_3)_2$	$2,069 \cdot 10^{-10}$	$2,072 \cdot 10^{-10}$	-9,684	-9,684
12 (studnia wiercona)	$NO_3^-$	$2,742 \cdot 10^{-3}$	$2,523 \cdot 10^{-3}$	-2,562	-2,598
	$Mn(NO_3)_2$	$1,301 \cdot 10^{-11}$	$1,303 \cdot 10^{-11}$	-10,886	-10,885
13 (studnia kopana)	$NO_3^-$	$6,306 \cdot 10^{-3}$	$5,732 \cdot 10^{-3}$	-2,200	-2,242
	$NH_4^+$	$4,965 \cdot 10^{-6}$	$4,507 \cdot 10^{-6}$	-5,304	-5,346
	$NH_4SO_4^-$	$3,296 \cdot 10^{-8}$	$3,005 \cdot 10^{-8}$	-7,482	-7,522
	$NH_3$	$1,281 \cdot 10^{-9}$	$1,284 \cdot 10^{-9}$	-8,892	-8,891
	$Mn(NO_3)_2$	$9,487 \cdot 10^{-10}$	$9,505 \cdot 10^{-10}$	-9,023	-9,022
14 (studnia kopana)	$NO_3^-$	$1,193 \cdot 10^{-2}$	$1,064 \cdot 10^{-2}$	-1,923	-1,973
	$Mn(NO_3)_2$	$1,540 \cdot 10^{-10}$	$1,544 \cdot 10^{-10}$	-9,813	-9,811

Tabela 3

**Ocena równowagi termodynamicznej roztworu względem określonych faz mineralnych**  
Assessment of the thermodynamic equilibrium of solution towards determined mineral phases

Wzór	Faza	SI	Ocena
CaSO <sub>4</sub>	anhydryt	-2,8841 ÷ -1,8759	roztwór nienasycony
CaCO <sub>3</sub>	kalcyt	-3,0833 ÷ -0,8189	roztwór nienasycony
CaMg(CO <sub>3</sub> )	dolomit	-6,7798 ÷ -2,3622	roztwór nienasycony
FeO(OH)	getyt	4,3142 ÷ 8,0776	roztwór nasycony
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	gips	2,6320 ÷ -1,6275	roztwór nienasycony
NaCl	halit	-9,7524 ÷ -7,0669	roztwór nienasycony
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hematyt	10,5613 ÷ 17,1635	roztwór nasycony
FeS	piryt	-120,1703 ÷ -78,5526	roztwór nienasycony
MnO(OH)	manganit	-8,3813 ÷ -3,7341	roztwór nienasycony
Fe(OH) <sub>3</sub>	wodorotlenek żelaza	-0,9988 ÷ 2,4754	roztwór nienasycony
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	melanteryt	-8,3936 ÷ -5,7804	roztwór nienasycony

Kierunek przemian związków azotu w wodach podziemnych jest uzależniony od warunków utleniająco-redukcyjnych. Ładunek określonej specjacji azotu ulega zmianom w czasie i w przestrzeni. Występowanie poszczególnych form azotu w wodzie należy rozpatrywać także pod kątem ich podatności na uleganie sorpcji. Azot w formie amonowej ulega sorpcji i jest zatrzymywany przez kompleks sorpcyjny gleby (Limisiewicz, 1997), natomiast azot w formie azotanów łatwo ulega wymywaniu i jest wynoszony do wód podziemnych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Z rozkładu specjacji azotu wynika, że najpopularniejszą formą azotu są azotany, a ich skłonność do wymywania stanowi poważne zagrożenie dla wód podziemnych.

Oceny równowagi termodynamicznej wód podziemnych względem minerałów pozostających w kontakcie z wodą dokonano poprzez ocenę wskaźnika nasycenia SI (*saturation index*). Wskaźnik nasycenia jest określony wzorem:

$$SI = \log [IAP/KT]$$

gdzie:

IAP – iloczyn jonowy,

KT – stała równowagi reakcji.

Jeżeli  $SI = 0$ , to woda jest nasycona względem rozpatrywanego minerału, co wskazuje na stan równowagi chemicznej roztworu. Dla  $SI > 0$ , to roztwór odpowiada stanowi przesyconia względem określonego minerału z możliwością

wytrącania się fazy stałej. W przypadku, gdy  $SI < 0$ , to roztwór odpowiada stanowi niedosycenia względem fazy stałej i ma tendencję do rozpuszczania substancji mineralnej (roztwór jest nienasycony).

W tabeli 3 zawarto ocenę równowagi termodynamicznej roztworu względem określonych faz mineralnych.

Wskaźnik nasycenia SI pozwala ustalić kierunek reakcji w określonych warunkach termodynamicznych, ale nie pozwala wyciągnąć wniosków co do kinetyki reakcji. Procesy rozpuszczania lub wytrącania mogą przebiegać bardzo wolno lub prawie niezauważalnie. Dużym źródłem niepewności dla określenia SI jest brak precyzyjnych danych analitycznych. Niedokładność w ocenie stężenia składnika, wartości pH oraz wartości Eh może znacznie zmienić wartość SI, a w konsekwencji interpretację całego procesu (Witczak, Kania, 2004).

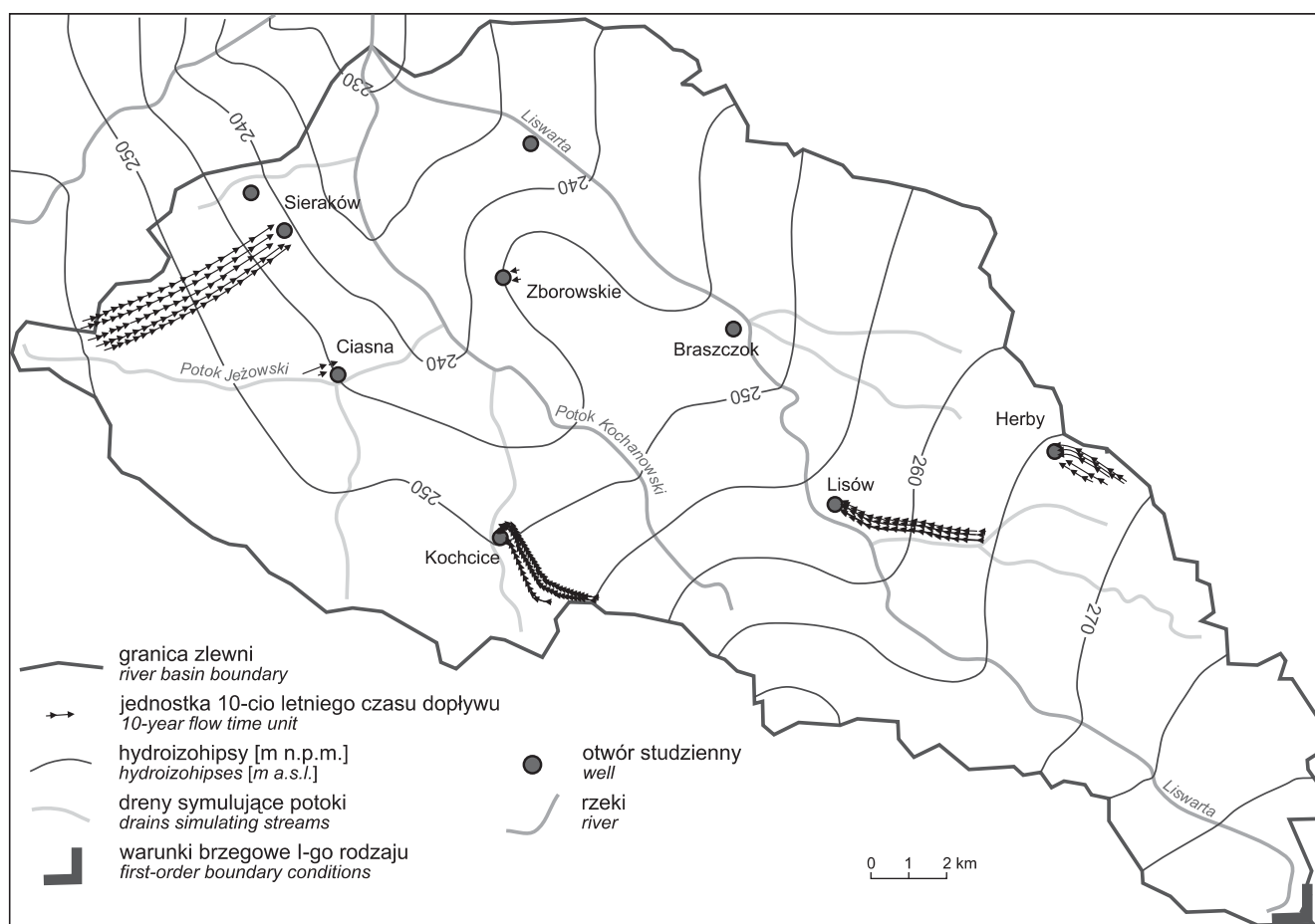
Na podstawie oceny równowagi termodynamicznej roztworu względem określonych faz mineralnych (tab. 3) można wnioskować, że w badanych wodach będą wytrącać się związki żelaza, zwłaszcza getyt i hematyt, a wodorotlenek żelaza, może pozostawać w stanie równowagi chemicznej lub ulegać wytrącaniu w niewielkim stopniu. Pozostałe fazy mineralne pozostają w stanie nienasyconym i mogą jedynie ulegać rozpuszczeniu. Nie należy więc spodziewać się wytrącania: anhydrytu, kalcytu, dolomitu oraz gipsu. Nie wytrącają się również halit, pirit, manganit i melanteryt, bowiem badania mineralogiczne nie wykazały obecności tych faz w próbkach analizowanych gruntów.

## PROGNOZA ZMIAN JAKOŚCI WÓD PODZIEMNYCH W ZLEWNI GÓRNEJ LISWARTY

Zmiany w jakości wód podziemnych są uzależnione od wielu czynników, a szczególnie od rodzaju gleby, użytkowania terenu oraz warunków hydrogeologicznych danego zbiornika wód podziemnych. Nawozy sztuczne i naturalne, które nie zostały w całości zaabsorbowane przez rośliny uprawne zostają wymyte do wód gruntowych, a następnie do wód podziemnych. Środkiem zaradczym zapobiegającym zanieczyszczeniu zasobów wód podziemnych są zmiany w praktykach rolniczych, zmierzające do obniżenia stopnia zanieczyszczenia wód azotanami. Zmiany te przyniosą rezultaty, ale wymagają czasu i nakładów finansowych. W związku z tym, że w badanej zlewni czas przebywania w ośrodku skalnym wód podziemnych używanych do picia wynosi do 150 lat, bieżąca chemizacja rolnictwa spowoduje efekt zanieczyszczenia azotanami wód podziemnych za kilkadziesiąt lat.

Proces oczyszczania wód podziemnych z zanieczyszczeń pochodzenia rolniczego jest długotrwały, a jego efekty można zauważyć dopiero po upływie 30 lat. Potwierdziły to badania prowadzone w USA. W 1969 r. do gruntu wprowadzono eksperymentalnie potrójną dawkę azotu, a po 30 latach, na głębokości 20 m odkryto jego ślady (*ENN Affiliate News*).

Zakłada się, że stosowane obecnie w krajach Unii Europejskiej nowe praktyki rolnicze polegające na ograniczeniu wprowadzania do gleb związków azotu, mogą dać efekty środowiskowe dopiero po kilkudziesięciu latach. W krótkiej skali czasu (w okresie kilku lat) mogą być niemożliwe do udokumentowania. Długoterminowe monitorowanie, a tym samym zastosowanie się do zaleceń Dyrektywy Unii Europejskiej w sprawie azotanów w wodach, może mieć duże znaczenie w unikaniu rozległego i długotrwałego zanieczyszczenia wód podziemnych.



**Fig. 4. Mapa kierunków i czasu dopływu hipotetycznych cząstek wody do wybranych studni w zlewni górnej Liswarty**

Direction and time of flow of hypothetical water particles to selected wells within in the upper Liswarta River basin

Poprawę jakości wód podziemnych zanotowano już w Danii, która wdrożyła narodowy program postępowania z azotanami pod koniec lat 80. ubiegłego wieku (Sygnały, 2004 EAŚ).

Na terenie badań, w rejonie górnej Liswarty, dokonano symulacji trajektorii hipotetycznych cząstek wody oraz określono czas przepływu na podstawie wygenerowanej w obliczeniach siatki hydrodynamicznej. Kierunki i czas dopływu hipotetycznych cząstek wody do wybranych studni w obrębie zlewni górnej Liswarty przedstawiono na figurze 4.

Czas migracji zanieczyszczeń konserwatywnych, czyli nieulegających procesowi sorpcji i rozpadu, odpowiada czasowi poziomej migracji wody. W związku z tym, że wskaź-

nik opóźnienia (retardacji) dla azotanów jest zbliżony do jedności, czas migracji zanieczyszczeń jest równoznaczny z czasem przepływu wzdłuż linii prądu. W trakcie przepływu wód w strefie saturacji mogą dodatkowo zachodzić różne procesy fizyczne, np.: rozcieńczanie, chemiczne procesy utleniania i redukcji, a także procesy biologiczne powodujące naturalne samooczyszczanie wody.

W wodach podziemnych zlewni górnej Liswarty, zanotowano trwałą tendencję wzrostu azotanów. W wodach ze studni brak jest form azotu w postaci jonów amonowych czy azotynowych, co świadczy o zanieczyszczeniu odległym w czasie i przestrzeni (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Dotyczy to zwłaszcza wód z warstw ujmowanych studniami w Sierakowie, Ciasnej, Lisowie czy Zborowskiem.

## PODSUMOWANIE

Badania prowadzone w trakcie realizacji pracy, dostarczyły informacji dotyczących stopnia zanieczyszczenia oraz wykazały pogarszanie się jakości wód podziemnych w obszarze badanej zlewni. Zagrożenie to przejawia się w podwyższonej zawartości azotanów, również w niektórych głębszych studniach wierconych. Zawartość azotanów w wodzie ze studni w Sierakowie przekracza obowiązujący dla wód do picia poziom stężeń 50,00 mg/l, osiągając nawet 66,00 mg/l.

Wyniki badań modelowych pozwoliły określić czas przepływu azotanów, jako zanieczyszczeń konserwatywnych, do wybranych ujęć wody w obszarze zlewni. Obliczony czas przebywania wód w środowisku skalnym wynosi w badanej zlewni nawet około 150 lat, a czas ich dopływu od granic zlewni do głównych ujęć około 100 lat. Wykonany model oraz jego wyniki wskazują na antropogeniczną genezę azotanów oraz innych związków azotu w tych wodach.

Przeprowadzone modelowanie hydrogeochemiczne pozwoliło na prezentację podstawowych form występowania azotu (specjacji) w wodzie, w warunkach równowagi jonowej. Dominującą formą występowania azotu w omawianych wodach z poligonu badawczego w miejscowości Zborowskie (tab. 2) jest jon azotanowy, występujący w znaczących ilościach. Jego stężenie, wyrażone za pomocą molalności, jest najbardziej znaczące i mieści się w granicach od  $1,193e-002$  do  $8,140e-004$ . Stężenia pozostałych form azotu są zdecydowanie niższe, nawet o kilka rzędów. W przypadku mało rozpowszechnionej specjacji azotu tj.  $Mn(NO_3)_2$ , molalność mieści się w zakresie od  $2,069e-010$  do  $9,487e-010$ .

Występowanie poszczególnych form azotu w wodzie należy rozpatrywać także pod kątem ich podatności na uleganie sorpcji. Z rozkładu specjacji azotu wynika, że najpopularniejszą jego formą są azotany, a ich skłonność do wymywania stanowi poważne zagrożenie dla jakości wód podziemnych.

Na obszarze zlewni górnej Liswarty, w badanych wodach podziemnych, zaznacza się obecność podwyższonych

stężeń: azotanów, siarczanów i niekiedy chlorków, co wskazuje na antropogeniczny charakter pochodzenia zanieczyszczeń. Stężenia azotanów w wodach podziemnych sięgają 189,00 mg/l, a najwyższe stężenia azotanów zanotowano w wodach gruntowych. Podwyższone zawartości azotanów w wodach podziemnych są często związane z lokalnymi zanieczyszczeniami, szczególnie w obszarach zabudowań wiejskich, i nie dotyczą całej warstwy wodonośnej. Intensywne rolnictwo w obrębie omawianej zlewni stwarza duże zagrożenie wymywania azotanów do wód gruntowych. Pola uprawne oraz obszary wiejskie zajmują przeszło 40 % omawianego terenu badań. Podwyższone stężenia azotanów oraz mozaikowy ich rozkład w obszarach wiejskich należy wiązać z charakterem zagospodarowania tego terenu. Rolnictwo jest w znacznym stopniu odpowiedzialne za postępującą degradację jakości wód podziemnych na obszarze zlewni górnej Liswarty.

Pochodzenie zanieczyszczeń związkami azotu wód ujętych studniami gospodarskimi wiąże się najczęściej ze źle prowadzoną gospodarką wodno-ściekową. Nieszczelne szamba, składowiska obornika oraz źle zabezpieczone zbiorniki na gnojowicę w bliskim sąsiedztwie studni są częstą przyczyną lokalnych, ale trwałych zanieczyszczeń warstw wodonośnych.

W głębszych warstwach wodonośnych zawartość azotanów zwykle się obniża ze względu na procesy denitryfikacyjne, które zachodzą w warunkach niskiego Eh. Dopóki w wodach podziemnych jest obecny tlen, proces redukcji azotanów nie zachodzi. Miąższość, głębokość, oraz podatność poziomu wodonośnego mają duży wpływ na zanieczyszczenie wód azotanami. Zanieczyszczenie to jest zależne od reakcji utleniania osadów. Mocne ich natlenienie powoduje przechodzenie związków azotu w formę azotanów, które rozprzestrzeniają się do znacznych głębokości.

Na omawianym obszarze badań wyznaczenie poziomu redukcyjnego w profilu pionowym ośrodka skalnego jest trudne ze względu na brak danych dotyczących głębokości



warstwy wodonośnej w badanych studniach kopanych. Na podstawie pomiarów potencjału utleniająco-redukcyjnego (Eh) w rejonie badań, autorka stwierdziła, że azotany są stabilne i osiągają znaczne stężenia jedynie w strefie od 0 do około 10 m. Poniżej tej strefy zawartość azotanów stopniowo spada, by na głębokości około 50 m osiągnąć warunki wskazujące na ich całkowitą redukcję. Redukcja azotanów w wodach podziemnych jest prawie całkowicie kontrolowana przez obecność materii organicznej i pirytu. Brak azotanów w wodach podziemnych może świadczyć również o pochodzeniu tych wód sprzed okresu intensywnego stosowania

nawozów w rolnictwie, co znajduje potwierdzenie w czasie przepływu wód podziemnych w zlewni.

Osobliwością zlewni górnej Liswarty jest brak regionalnego obiegu wód podziemnych, który zasilaby dolinę rzeczna. W podziemnych wodach rzek i rowów melioracyjnych biorą udział jedynie wody pochodzące z obiegów lokalnych, o krótkim czasie przepływu w ośrodku skalnym (do 150 lat). Rozpatrywany obszar zlewni jest dla systemu regionalnego obiegu jedynie strefą zasilania. Systemy regionalne są drenowane poza zlewnią górnej Liswarty.

## LITERATURA

- AQUACHEM v. 5.0 User's Manual. Water Quality Data Analysis, Plotting and Modeling. 2005 – Waterloo Hydrogeol. Inc., Ontario.
- BAGIŃSKA B., 1992 — Ocena antropogenicznego przekształcenia chemizmu wód podziemnych w północnej części sandru kurpiowskiego. Arch. Inst. Hydrogeol. i Geol. Inż. UW, Warszawa.
- BALL J.W., NORDSTROM D.K., 1992 — User's manual for WATEQ 4f, with revised thermodynamic data. Base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. International Groundwater Modelling Center., California.
- DĄBROWSKI S., 1982 — Współczynnik filtracji warstw słabo przepuszczalnych w świetle badań polowych i modelowych. *Tech. Posz. Geol.*, 4: 14–17.
- ENN AFFILIATE NEWS — Scientists surprised at persistence of nitrate pollution. <http://www.enn.com/direct/display-release.asp?obkid+D1D1366D00000F96B0F5AD737FA060B>
- GUZIK M., 2003 — Związki azotu w płytkich wodach podziemnych w rejonie Lublińca. *Prz. Geol.*, 51, 2: 139–141.
- GUZIK M., ZEMBAL M., LISZKA P., 2001 — Ocena skażenia azotanami płytkich wód gruntowych na terenie powiatu lublinieckiego. Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- GUZIK M. i in., 2004 — Zanieczyszczenie związkami azotu wód podziemnych w zlewni Liswarty oraz metody ich ochrony z uwzględnieniem zaleceń Unii Europejskiej. Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- HAISING J. i in., 1983 — Objasnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1:50 000, ark. Lubliniec (483). Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- HAISIG J., WILANOWSKI S., 1983 — Szczegółowa mapa geologiczna Polski w skali 1:50 000, ark. Boronów (844) wraz z objaśnieniami. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- HERBICH P. i in., 2005 — Jednolite części wód podziemnych (hydrogeosomy) w Polsce. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, 12: 267–274.
- KACHNIC J., 2001 — Zanieczyszczenia wód podziemnych w wybranym obszarze Borów Tucholskich. *Prz. Geol.*, 49, 2: 148–152.
- KLECZKOWSKI A.S. (red.), 1990 — Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) wymagających szczególnej ochrony, 1:500 000. AGH, Kraków.
- KONDRACKI J., 2000 — Geografia regionalna Polski. PWN, Warszawa.
- KOVÁCS G., 1981 — Seepage hydraulics: 730. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- LIMISIEWICZ P., 1997 — Naturalna odporność wód podziemnych na zanieczyszczenie a obserwowane skażenie azotanami w zlewni rzeki Oławy. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, 7: 149–152.
- MACIOSZCZYK A., 1987 — Hydrogeochemia. Wyd. Geol., Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., 1990 — Tło i anomalie hydrogeochemiczne. Metody badania, oceny i interpretacji. Publikacje CPBP 04.10, 54. Wyd. SGGW-AR, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002 — Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany. PWN, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., WITCZAK S., 1999 — Współczesne problemy hydrogeochemii. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 388: 139–156.
- McDONALD M.G., HARBAUGH A.W., 1984 — MODFLOW. A modular three-dimensional finite difference ground-water flow model. U.S. Geol. Surv. Report. Reston.
- PARKHURST D.L., 1995 — User's guide to PHREEQC a computer program for speciation, reaction – path, advective transport and inverse geochemical calculations. U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. Report. Reston.
- PLUMMER L.N. i in., 1991 — An interactive code (NETPATH) for modeling Net geochemical reactions along a flow Path. U.S. Geol. Survey. Water Resources Invest. Report.
- RAZOWSKA L., CUDAK J., 2000 — Mapa hydrogeologiczna Polski w skali 1:50 000, ark. Boronów (844), wraz z objaśnieniami. Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- RUBIN K., RUBIN H., 2000 — Mapa hydrogeologiczna Polski w skali 1:50 000, ark. Lubliniec (843), wraz z objaśnieniami. Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- SYGNAŁY 2004 EAŚ. Strona internetowa: [http://reports.eea.europa.eu/signals-2004/pl/PL\\_Signals\\_web.pdf#search=%22Sygna%C5%82y%202004%20EA%C5%9A%22](http://reports.eea.europa.eu/signals-2004/pl/PL_Signals_web.pdf#search=%22Sygna%C5%82y%202004%20EA%C5%9A%22)
- WALRAEVENS K., EPPINGER R., 2005 — Nitrate pollution of groundwater in Flanders (Belgium). *W: Nitrate in groundwater – selected papers from the European meeting of the IAHR Wisła, Poland, 4–7 June 2002: 209–218. A.A Balkema Publ., London.*
- WEN-HSING CHIANG, KINZELBACH W., 2003 — 3D-Groundwater Modeling with PMWIN: 341. Springer.

- WILANOWSKA H., LISZKA P., 1997 — Objąsnienia do mapy geologiczno-gospodarczej Polski 1:50 000, ark. Lubliniec (843). Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1994 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. T. 1. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wyd. PIOŚ, Warszawa.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. T. 2. Biblioteka Monitoringu Środowiska. PIOŚ, Warszawa.
- WITCZAK S., KANIA J., 2004 — Szkolenie w zakresie modelowania hydrogeochemicznego oddziaływań woda-skała programem PHREEQC. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- ŻUREK A., 1995 — Kształtowanie się jakości wody w dużym zbiorniku wód podziemnych w warunkach intensywnej eksploatacji. [Praca doktorska]. Arch. AGH, Kraków.

## SUMMARY

The investigations provided information concerning the degree of groundwater contamination by nitrates and indicated worsening of groundwater quality within the upper Liswarta River basin. The nitrate concentration in shallow groundwater reach even 190.00 mg/l, creating a real hazard to the quality of deeper groundwater. This hazard is due to increased nitrate content in some deeper wells. The nitrate content recorded in the Sieraków wells is kept within the level of drinking water concentration of 50.00 mg/l, and reaches even 66.00 mg/l.

The time of flow of nitrate (as conservative contaminations) to selected water intakes in the river basin was determined by modelling studies. The forecasts of contamination inflow was performed using the Modpath software. Water residence time in the risk environment of the river basin was estimated at 150 years. The time of inflow from the river basin boundaries to the main intakes was estimated at 100 years. The model provided important information and indicated the origin of nitrates and other nitrogen compounds in groundwater.

The hydrogeochemical modelling allowed presenting the typical forms of nitrogen (speciation) in water under ionic equilibrium conditions. The modelling was performed for selected testing points located within the testing ground in Zborowskie village.

The principal form of nitrogen in the groundwater is the nitrate ion, occurring in considerable quantities. Its concentration in groundwater expressed by molality is the most significant and ranges from  $8.140 \times 10^{-4}$  to  $6.306 \times 10^{-3}$ . The concentrations of the other nitrogen forms are much lower. In the case of not very widespread nitrogen speciation, i.e.  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , the molality ranges from  $3.494 \times 10^{-12}$  to  $9.487 \times 10^{-10}$ .

The direction of transformations of nitrogen forms in groundwater depends on oxidation-reduction conditions. The charge of the determined nitrogen speciation changes in time and space.

The leaching of biogenic substances from agriculture areas is the main source of nitrate in groundwater. Permanent degradation of the natural environment and water contamination is mainly due to nitrates. Higher content of nitrates compounds in the agriculture is harmful activity.

In the upper Liswarta River basin, increased concentrations of nitrates, sulfates and sometimes chlorides of the anthropogenic origin of contamination was recorded. The nitrate concentration in groundwater reaches 189.00 mg/l. The highest nitrate concentration was recorded in shallow groundwater.

The increased nitrate concentration and its irregular distribution over the entire study area depends on the character of the development of this terrain.

Shallow groundwaters is contaminated with nitrogen compounds by septic tanks, manure stockpiles and wrongly secured liquid manure containers in the vicinity of wells.

In deeper water-bearing layers the nitrate content is usually decreased because of denitrification processes which take place at low Eh values. Nitrate Contaminations in groundwater depends on the thickness, depth and sensibility.

In the study area, determination of the reductive level in the vertical profile of the rock medium is difficult because of the lack of data on the depth of the water-bearing layer in the dug wells. Nitrates reach considerable concentrations down to a depth of 10.00 m. At a depth of ca. 50.00 m nitrates were not recorded. Nitrate reduction in groundwater is almost totally controlled by the presence of organic matter and pyrite. The lack of nitrates in groundwater can also document that the groundwater has never been polluted.

