

OCENA WPŁYWU ANTROPOPRESJI NA CHEMIZM WÓD PODZIEMNYCH REGIONU ŚRODKOWEJ WISŁY OPARTA NA ANALIZIE STATYSTYCZNEJ WYNIKÓW MONITORINGU STANU CHEMICZNEGO

ASSESSMENT OF THE HUMAN IMPACT ON THE GROUNDWATER COMPOUND ON THE CENTRAL VISTULA REGION ON THE GROUNDS OF THE STATISTIC MONITORING RESULTS THE CHEMICAL STATUS

BOGUSŁAW KAZIMIERSKI¹, KAROLINA KUCHARCZYK¹, EWA PILICHOWSKA-KAZIMIERSKA²

Abstrakt. Poprzedzenie oceny stanu chemicznego wód podziemnych analizą statystyczną wartości badanych wskaźników fizykochemicznych, z wykorzystaniem metod badań hydrochemicznych, jest niezbędne dla odróżnienia występujących w wodach substancji geogenicznych od zanieczyszczeń. Wyniki oceny stanu chemicznego pozwalają stwierdzić, że substancjami powodującymi zanieczyszczenie wód podziemnych regionu środkowej Wisły (RŚW) są głównie biogeny i metale przedostające się z powierzchni terenu z wodami infiltrującymi oraz wody słone pochodzące z ascenzji. Charakter zanieczyszczeń, liczba zidentyfikowanych ich wskaźników bardziej zależą od litologii i genezy skał wodonośca, niż od głębokości jego występowania lub położenia w regionie.

Słowa kluczowe: wody podziemne, monitoring, region środkowej Wisły (RŚW), chemizm wód podziemnych, badania hydrochemiczne, wskaźniki zanieczyszczeń.

Abstract. Preceding the assessment of groundwater chemical status, statistical analysis of physical and chemical indicators examined, using the methods of hydrochemical studies, it is necessary to distinguish the geogenic substance found in the waters from pollution. The results of assessment of chemical composition can be concluded that the substances causing pollution of groundwater of the central Vistula region (RŚW) are mainly biogenic compounds and metals passing from the surface of the infiltration water and salt water from ascension. Character of pollution, the number of indicators identified strongly depend on the lithology and genesis of aquifer rocks than the depth of its occurrence or position in the region.

Key words: groundwater, groundwater monitoring, the central Vistula region (RŚW), chemistry of groundwater, hydrochemical study, pollution index.

WSTĘP

Chemizm wód podziemnych kształtowany jest przez szereg czynników zewnętrznych, oddziałujących na skład chemiczny wód opadowych i roztopowych, infiltrujących z powierzchni terenu lub cieków i zbiorników wód powierzch-

niowych oraz wewnętrznych, związanych z wymianą chemiczną zachodzącą na powierzchni kontaktu skała – woda. Wśród czynników wyróżniamy geogeniczne, związane z naturalnym (nie wymuszonym) cyklem krążenia wody w śro-

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Monitoringu i Ocen Stanu Wód Podziemnych

² Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

dowisku oraz antropogeniczne, związane z działalnością gospodarczą człowieka.

Część zanieczyszczeń lub czynników je „uruchamiających” związana jest z infiltrującymi wodami opadowymi, które zetknęły się wcześniej z pyłami i gazami w atmosferze (np. NO_x , SO_3 , CO_2), co spowodowało częste ich „zakwaszenie”. Infiltrujące kwaśne wody wykazują większą zdolność do rozpuszczania skał i substancji znajdujących się na i pod powierzchnią terenu.

W badaniach składu chemicznego wód podziemnych oznacza się stężenia parametrów fizykochemicznych, które mogą być wskaźnikami występowania w wodzie zarówno zanieczyszczeń, jak i substancji geogenicznych. Odróżnienie substancji geogenicznych od zanieczyszczeń zwykle następuje z większymi trudnościami. Pojawienie się w wodach substancji syntetycznych, np. detergentów, pestycydów, związków chłoroorganicznych itp., jednoznacznie wskazuje, że są skutkiem

gospodarczej działalności człowieka. Trudniejsze jest stwierdzenie, że mamy do czynienia z zanieczyszczeniem wód, gdy stwierdzamy w wodzie występowanie substancji, które mogą znajdować się w środowisku naturalnym. Wtedy o zanieczyszczeniu świadczy wysokie ich stężenie, przekraczające górny próg stężeń naturalnego tła chemicznego wód podziemnych. Często też, o zanieczyszczeniu wód mogą świadczyć odpowiednie stosunki wagowe zachodzące pomiędzy badanymi wskaźnikami lub ich stężeniami.

Niniejszy artykuł jest rozwinięciem fragmentu pracy magisterskiej Karoliny Kucharczyk, obronionej w Katedrze Ochrony Środowiska i Zasobów Naturalnych Uniwersytetu Warszawskiego, której promotorami byli Bogusław Kazimierski i Ewa Pilichowska-Kazimierska. Celem badań była ocena, oparta na wynikach monitoringu wpływu działalności gospodarczej człowieka na stan chemiczny i jakość wód podziemnych regionu środkowej Wisły.

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Za obszar opracowania, przyjęto region hydrogeologiczny środkowej Wisły (RŚW) (fig. 1), wyodrębnionego w oparciu o regionalizację Paczyńskiego (Paczyński, Sadurski, red., 2007), o powierzchni około 63 tys. km^2 (tj. ok. 20% po-

wierzchni kraju), obejmujący prawie w całości województwo mazowieckie, w znacznej części lubelskie, częściowo: kujawsko-pomorskie, warmińsko-mazurskie, świętokrzyskie, łódzkie, małopolskie i śląskie.

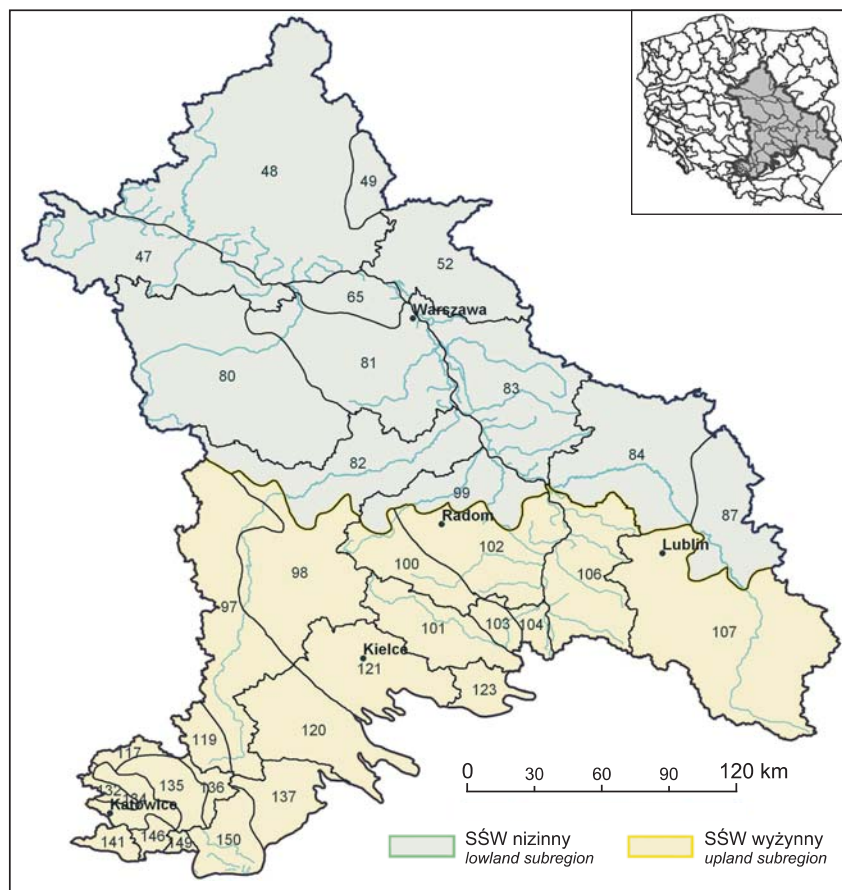


Fig. 1. Region środkowej Wisły (RŚW) za Paczyńskim, Sadurskim (2007)

The central Vistula region
after Paczyński, Sadurski (2007)

CHARAKTERYSTYKA ŚRODOWISKOWA

Region jest zróżnicowany pod względem morfologicznym. W północnej i centralnej części, wyodrębniono jako subregiony:

- pas nizin (SŚW n), który ma charakter zdecydowanie nizinny, miejscami płaski i monotony (Nizina Mazowiecka); wyjątek stanowi część krawędziowa Doliny Wisły, gdzie skarpy sięgają do 40–50 m wysokości, a w obrębie tarasów zalewowych Wisły i Narwi można spotkać wypukłe formy, np. wały wydmy czy pojedyncze wydmy;
- pas wyżyn (SŚW w) urozmaicony morfologicznie; w jego południowo-środkowej części znajdują się niskie góry i pogórza (Góry Świętokrzyskie) otoczone płatami wyżynnymi; południowo-wschodnia część jest równiną, lokalnie podmokłą, znajdują się tu łąki, natomiast południowo-zachodnia (Górnośląskie Zagłębie Węglowe) jest silnie przekształcona działalnością człowieka.

Charakteryzując sposób użytkowania terenu i presję gospodarki, wyodrębniono obszary, analogicznie jak dla potrzeb opracowania Planów gospodarowania wodami w dorzeczach, wykorzystywane jako: rolne, leśne i zalesione, podmokłe, wody powierzchniowe, przekształcone antropogenicznie. Procentowy udział tych terenów, w całym obszarze badań oraz subregionach nizinnych i wyżynnych przedstawiono na [figurze 2](#).

Dodatkowo wskazano główne przyczyny antropopresji:

- zanieczyszczenia ze źródeł rolniczych związkami azotu;
- niedostateczna sanitacja obszarów wiejskich i rekreacyjnych;
- nadmierne rozdysponowanie zasobów;
- górnictwo podziemne i odkrywkowe;
- niekontrolowane wycieki awaryjne - najczęściej emisja węglowodorów pochodzących z ropy naftowej i jej pochodnych.

Z przedstawionego zestawienia widać, że największą powierzchnię w regionie zajmują uprawy rolne (70,6%), a następnie leśne (23,4%), obszary antropogeniczne (aglomeracje miejskie i przemysłowe) tylko 4,7%.

CHARAKTERYSTYKA HYDROGEOLOGICZNA

W regionie środkowej Wisły występują dwie zróżnicowane litologicznie formacje hydrogeologiczne. Na południu, w obszarze wyżyn, gdzie dominującym wodonoścem są skały lite, spękane, lokalnie skrasowiałe, a wodonośiec porowy odgrywa tu drugorzędą rolę i stanowią go utwory aluwialne dolin rzek oraz nieciągła pokrywa utworów glacialnych i/lub fluwioglacialnych. Na północy, w obszarze nizinnym środkowej Wisły, dominują wielowarstwowe formacje zbudowane z utworów sypkich pochodzenia glacialnego

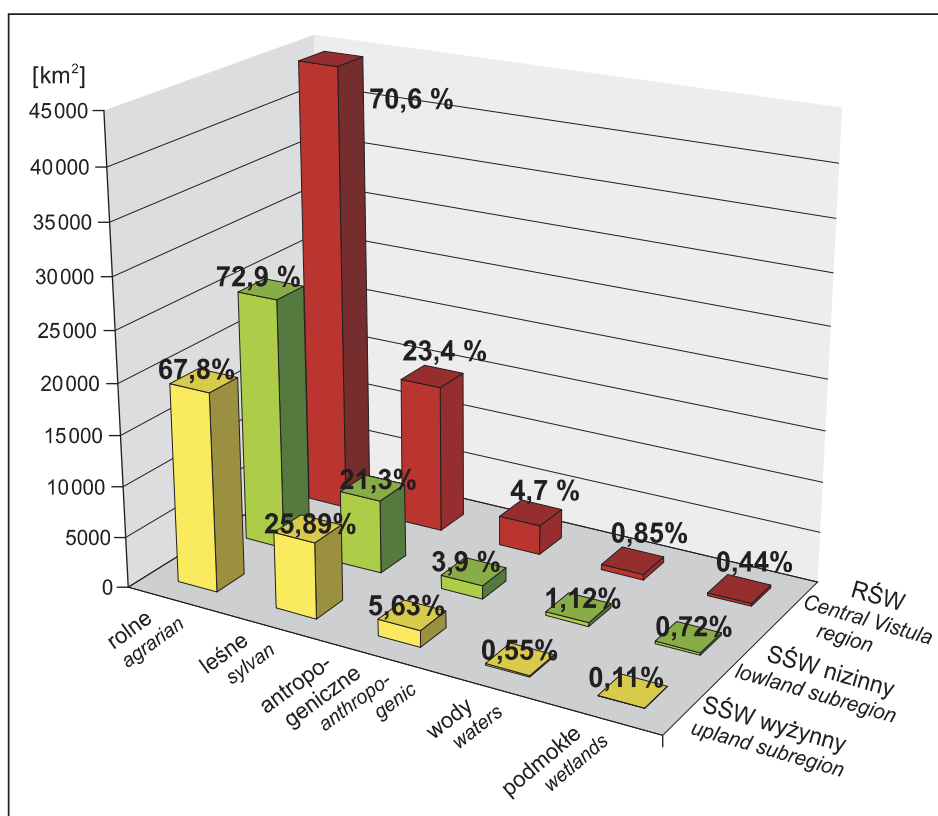


Fig. 2. Sposób użytkowania terenu w regionie środkowej Wisły oraz jej częściach nizinnej i wyżynnej

Usage of the area in the central Vistula region

i fluwioglacjalnego (czwartorzęd) lub sedymentacyjnego (paleogen i neogen) o miąższości dochodzącej do kilkuset metrów. Stanowią one tu główne, użytkowe poziomy wodonośne o znacznych zasobach i dobrej jakości, a utwory mezozoiczne lite, spękane - to głębokie podłoże dla wyżej wymienionych systemów wodonośnych.

W subregionie środkowej Wisły wyżynnym zwykle wody podziemne występują na ogół na głębokości od 200 do 300 m, a tylko niekiedy większej. Głębokość ta jest uzależniona od stopnia izolacji poziomów wodonośnych od powierzchni terenu, a w obszarach górnictwa węgla kamiennego również od stopnia i głębokości rozcięcia górotworu wyrobiskami górniczymi (Rózkowski A., red., 2004). Charakterystyka hydrogeologiczna warstw wodonośnych w tym subregionie zmienia się z zachodu na wschód, zgodnie z budową geologiczną. Wyodrębniono tu następujące piętra wodonośne:

- plejstoceńskie – nie występujące na całej powierzchni obszaru, ale o szerokim rozprzestrzenieniu; zawsze znajduje się w dolinach rzek oraz często w osadach glacialnych i fluwioglacjalnych na wysoczyznach;
- kredowe – reprezentowane przez poziomy: górnokredowy (margle, wapienie) i dolnokredowy (piaski, piaskowce);
- jurajskie – zasobne w wodę, szczególnie w zachodniej i centralnej części subregionu (Rózkowski J., 2006);
- triasowe - związane z utworami węglanowymi wapienia muszlowego i najwyższego pstrego piaskowca oraz piaszczystymi utworami niższego pstrego piaskowca (Rózkowski A., red., 1990);
- karbońskie, reprezentowane tylko na zachodzie (przez górnokarboński poziom wodonośny (karbon produkcyjny). Tworzą go warstwy piaskowców, mułowców

i zlepieńców o miąższości od kilku do kilkudziesięciu metrów, rozdzielane warstwami nieprzepuszczalnych iłowców.

W subregionie środkowej Wisły – nizinny zwykle wody podziemne występują do głębokości około 300 m. Zbiorniki wód podziemnych możliwe do wykorzystania pod kątem zaopatrzenia w wodę związane są z utworami czwartorzędu, neogenu, paleogenu, kredy i jury. Są to:

- czwartorzędowe piętro wodonośne na obszarze subregionu, jest głównym wodonośnym poziomem użytkowym. Udział tego piętra stanowi blisko 80% zasobów dyspozycyjnych obszaru. Poziomy wodonośny występuje w trzech typach struktur:
 - dolinach rzek,
 - strukturach piaszczysto-żwirowych o zasięgach regionalnych, występujących jako przewarstwienia wśród utworów morenowych,
 - wodonośnych strukturach dolin kopalnych;
- paleogeńsko-neogeński kompleks wodonośny występuje prawie na całym obszarze subregionu; tworzą go piaszczyste warstwy mioceńskie (piaski z domieszka mułków i pyłu węgla brunatnego) i oligoceńskich (miejscami ze żwirem) z glaukonitem (Macioszczyk, 1985; Macioszczyk, Kazimierski, 1985);
- kredowo-paleoceńskie piętro wodonośne stanowi rozległy i ważny użytkowy poziom wodonośny na przeważającej części subregionu; utwory szczelinowe tego piętra mają łączną miąższość 600–730 m (Krajewski, 1972);
- jurajskie piętro wodonośne tworzą węglanowe osady jury górnej, ze zwykłymi wodami podziemnymi występuje jedynie w zachodniej części subregionu.

INTERPRETACJA WYNIKÓW MONITORINGU

Wykorzystano wyniki monitoringu chemicznego (diagnostycznego) oraz badań składu chemicznego wód podziemnych wykonywanych w otworach hydrogeologicznych, testowanych w celu określenia ich przydatności dla monitoringu, jako zbiór danych do oceny wpływu antropopresji na wody podziemne. Dla porównań stałości składu chemicznego wód i trendów jego zmian, wykorzystywano również wyniki badań z lat 1999–2007. W odniesieniu do wszystkich badań stosowano tę samą metodykę przygotowania otworu do poboru, transportu i przekazania próbki do laboratorium oraz oznaczeń w terenie para-

metrów fizykochemicznych, szybko zmieniających się w czasie. Zakres analiz, wykonanych przez Centralne Laboratorium Chemiczne PIG-PIB i wykorzystanych w badaniach, obejmował 5 wskaźników ogólnych i 35 nieorganicznych (tab. 1).

W interpretacji badań wykorzystano również dane i informacje zawierające ogólną charakterystykę punktów obserwacyjnych: profil geologiczny, dane techniczne otworu, hydrogeologiczne i środowiskowe.

Dużym utrudnieniem w interpretacji była wielopoziomowa struktura hydrogeologiczna rozpatrywanego systemu

Tabela 1

Zakres badań chemizmu wód podziemnych
Groundwater samples-range of chemical analyses

Badania terenowe	Badania laboratoryjne
PEW, pH, tlen rozpuszczony, temperatura, TOC	fluorki, NO ₂ , NO ₃ , NH ₄ , Sb, As, Ba, B, Br, Cl, Cr, Zn, HPO ₄ , Al, Cd, Co, Li, Mn, Cu, Mg, Mo, Ni, Pb, K, Hg, Se, SO ₄ , Na, Ag, Sr, Ti, Ca, V, HCO ₃ , Fe

wodonośnego, a przede wszystkim zróżnicowanie wykształcenia warstw wodonośnych, determinujące warunki filtracji, kształtowanie się składu chemicznego wody oraz stopień odporności na przenikanie zanieczyszczeń z powierzchni terenu. Z tego powodu wprowadzono generalne uproszczenia polegające na połączeniu poziomów wodonośnych w dwa kompleksy: o zwierciadle swobodnym i zwierciadle napiętym. Podział taki uwzględnia stopień oddziaływań presji z powierzchni terenu oraz presję związaną z intensyfikacją obiegu wody w systemie wodonośnym.

INTERPRETACJA HYDROCHEMICZNA

Interpretacja hydrogeochemiczna wyników monitoringu polegała na przeprowadzeniu:

- oceny wiarygodności zbioru danych;
- określeniu typu chemicznego wód podziemnych metodą Szczukariewa-Prikłonskiego (Miacioszczyk, 1987);
- określeniu tła hydrochemicznego;
- ocenie klasy jakości środowiskowej wód podziemnych.

Zestaw 227 wyników analiz poddano opracowaniu i określeniu jego wiarygodności, polegającej na:

- sprawdzeniu, czy dolny próg oznaczeń przyjętej przez laboratorium metody analitycznej, w każdym przypadku jest niższy od stężenia progowego I klasy jakości wód podziemnych (Rozp. MŚ z 2008 r.);
- przyjęciu do opracowań statystycznych, w przypadku gdy w badaniach laboratoryjnych stężenie substancji w próbce było niższe od dolnej granicy oznaczalności metody, wartość połowy dolnej granicy oznaczalności;

– określeniu błędu względnego bilansu jonowego analizy; za poprawne uznano te oznaczenia w których błąd był równy lub niższy od 5% (PN-89/C-04638/02); średni błąd oznaczenia wyniósł 3,17%, a w 32 punktach badawczych (14% wszystkich punktów) błąd ten wyniósł powyżej 5% i analizy z tych punktów wyłączone zostały z niektórych etapów interpretacji i tak, dla określenia klasy jakości środowiskowej i typu hydrochemicznego wykorzystano dane z wszystkich 227 punktów, a dla określenia tła chemicznego ze 195 punktów, w których błąd bilansu jonowego był mniejszy niż 5%;

– przeprowadzeniu wstępnej analizy statystycznej, której celem było poznanie parametrów rozkładu zbiorowości danych, tj. miar położenia, rozrzutu, kształtu oraz sprawdzenia dopasowania do rozkładu normalnego; z analizy wynika, że rozkłady danych dla wskaźników takich jak pH, F i HCO_3 w punktach o zwierciadle swobodnym i pH, Al, Ca i HCO_3 w punktach o zwierciadle napiętym wykazują dobre dopasowanie do normalnej; w przypadku pozostałych wskaźników dane charakteryzują się rozkładem logarytmiczno-normalnym, co wskazuje na potrzebę przyjęcia dla ustalania tła chemicznego metodę percentyli 16–84% (Szczepańska, Kmiecik, 2005).

Określono kilkanaście typów hydrochemicznych wód, ale dalszej analizie poddano 10, które pojawiły się minimum 4 razy. Wskazano typy charakterystyczne dla wód podziemnych (fig. 3):

- naturalne dla klimatu umiarkowanego, np. $\text{HCO}_3\text{--Ca}$; $\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$;
- odbiegające od naturalnego, np. $\text{HCO}_3\text{--Cl--Ca}$, $\text{HCO}_3\text{--Cl--Ca--Mg}$, $\text{HCO}_3\text{--SO}_4\text{--Ca}$, $\text{HCO}_3\text{--SO}_4\text{--Ca--Mg}$;
- znacznie odbiegające od naturalnego, np. $\text{Cl--HCO}_3\text{--Ca}$, $\text{SO}_4\text{--HCO}_3\text{--Ca}$, $\text{HCO}_3\text{--NO}_3\text{--Ca}$, $\text{HCO}_3\text{--Cl--SO}_4\text{--Ca}$, $\text{HCO}_3\text{--Ca--Na}$ i inne.

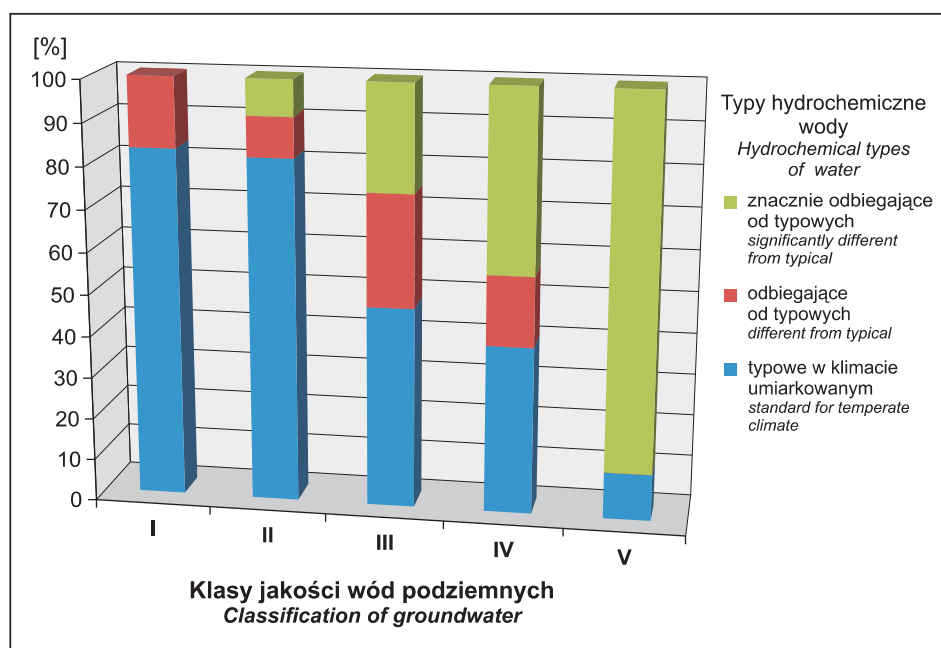


Fig. 3. Klasyfikacja jakości wód podziemnych z uwzględnieniem typu hydrochemicznego wody

Classification of groundwater quality including the hydrochemical type

W 143 (63%) punktach (z 227) zanotowano wody typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, które występują w warunkach naturalnych w klimacie umiarkowanym. W wodach o składzie „naturalnym” występują wyłącznie jony HCO_3 , Ca i Mg w stężeniach powyżej 20% mvali. Próbkę tych wód klasyfikowane były do klas od I do III w 91%, a tylko 13 próbek (9%) zakwalifikowano do klasy IV i V.

W 36 (16%) punktach typ wody odbiega od naturalnego, a 48 (21%) odbiega znacząco od naturalnego. W wodach o składzie odbiegającym od naturalnego, w wyższych stężeniach pojawiały się jony Cl i SO_4 i były to wody trój- lub czteroskładnikowe. W wodach o składzie znacznie odbiegającym od naturalnego jony Cl i SO_4 przybierają najwyższe stężenia w grupie anionowej, często dodatkowo pojawia się anion NO_3 lub obok kationu Ca pojawia się kation Na. Pojawianie się jonów SO_4 i NO_3 świadczy o dopływie zanieczyszczeń atmosferycznych i z powierzchni terenu (infiltracja opadu zanieczyszczonego związkami siarki i azotu oraz ewentualnie związkami azotu pochodzenia rolniczego lub komunalnego). Występowanie jonów Cl i Na należy wiązać z ascensją wód słonych dopływających z głębszych poziomów wodonośnych.

Tło hydrochemiczne określono na podstawie danych z monitoringu z roku 2007, z wykorzystaniem trzech metod. Do porównania z zakresem tła przedstawionym w rozporządzeniu (Rozp. MŚ, 2008) wybrano metodę opartą na percentylach (16 i 84%), obejmującą 68% populacji danych. Ta metoda nie jest zbyt czuła na wartości odstające, co pozwoliło na precyzyjniejsze wyznaczenia naturalnego zakresu tła danego regionu, tzn. tła nieuwzględniającego wpływ antropopresji. Z tego powodu, opierając się na niej, przedstawiono tło hydrogeochemiczne poszczególnych wskaźników

w regionie środkowej Wisły i uznano, że jego górną granicę można uznać za progowe stężenia poszczególnych substancji, nie będące wynikiem antropopresji.

Porównując zakresy tła określone metodą percentyli, zestawione w tabeli 2 (kolumna 4), z przedstawionymi w rozporządzeniu MŚ z 2008 r. (kolumna 3), można stwierdzić, że dla 27 z 36 analizowanych wskaźników (tj. 75%): odczyn pH, TOC, temperatura, NH_4 , Sb, As, NO_2 , B, Ba, Cr, Al, Cd, Co, Mg, Mo, Ni, PO_4 , Pb, K, Se, Ag, Na, Ti, V, Ca, HCO_3 i Fe, górne granice tła są nieznacznie niższe od przedstawionych w rozporządzeniu. Zbliżone górne zakresy tła stwierdzono dla 3 wskaźników (8,3%): Cl i Cu, Mn, a zwiększone dla 6 wskaźników (16,7%): tlenu rozpuszczonego, PEW, NO_3 , Zn, fluorków i SO_4 .

OCENA KLASY I STANU WÓD PODZIEMNYCH

Klasy jakości wód określono zgodnie z metodyką przedstawioną w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych. Jej wynik syntetycznie zestawiono na figurze 4. Udziały procentowe liczby punktów w poszczególnych klasach są mniej zróżnicowane, gdy rozpatrujemy je w obrębie poziomów wodonośnych o zwierciadle swobodnym lub napiętym oraz w subregionach nizinnych i wyżynnych (fig. 4). Większe zróżnicowanie obserwujemy w obrębie pięter wodonośnych (fig. 5). Przekroczenie wartości progowej dobrego stanu chemicznego, tzn. III klasy jakości, zaobserwowano w 17,2% wszystkich punktów badawczych. W subregionie nizinnych i wyżynnym słaby stan chemiczny ustalono odpowiednio dla 19,8 i 14,1% punktów. W obrębie poszcze-

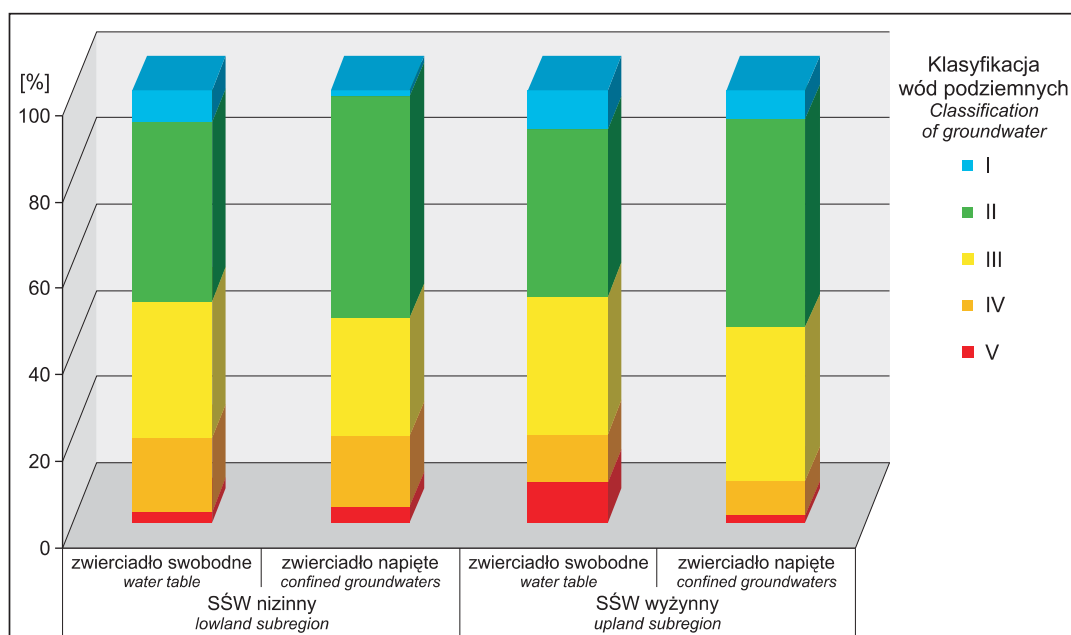


Fig. 4. Klasyfikacja jakości wód podziemnych (I–V) z uwzględnieniem charakteru zwierciadła (udział procentowy)

Classification of groundwater quality including character of groundwater level (percentage share)

Tabela 2

Porównanie tła hydrogeochemicznego określonego metodą percentyli 16 i 84% dla regionu środkowej Wisły z tłem z rozporządzenia MŚ z dnia 23 lipca 2008 r.

Comparing the hydrogeochemical background (specific by the method of percentiles 16 and 84%) for the central Vislula region with the background from the regulation of the Environment Minister

Wskaźnik fizykochemiczny	Jednostka	Tło hydrogeochemiczne Rozporządzenie MŚ	Percentyl 16 i 84%		
			ogólnie	Zwierciadło wód podziemnych	
				swobodne	napięte
1	2	3	4	5	6
Elementy ogólne:					
Odczyn	pH	6,5–8,5	7,06–7,68	6,88–7,65	7,1–7,7
Ogólny węgiel organiczny	mgC/dm ³	1–10	0,5–3,7	0,5–3,7	0,5–3,7
Przewodność elektrolityczna w 20°C	μS/cm	200–700	362–832	325–832	389–834
Temperatura	°C	4–20	9,6–11,7	9,5–11	9,7–11,9
Tlen rozpuszczony	mg/dm ³	0–5	0,36–10,1	0,72–11	0,35–10,1
Elementy nieorganiczne:					
Amonowy jon	mgNH ₄ /dm ³	0–1	0,025–0,6	0,025–0,4	0,25–0,7
Antymon	mgSb/dm ³	0–0,001	0,000025–0,00008	0,000025–0,00009	0,000025–0,00007
Arsen	mgAs/dm ³	0,00005–0,020	0,001–0,002	0,001–0,002	0,001–0,002
Azotany	mgNO ₃ /dm ³	0–5	0,03–23,8	0,04–29,9	0,03–14,7
Azotyny	mgNO ₂ /dm ³	0–0,03	0,005–0,013	0,005–0,01	0,005–0,02
Bar	mgBa/dm ³	0,01–0,3	0,014–0,09	0,013–0,08	0,015–0,11
Bor	mgB/dm ³	0,01–0,50	0,005–0,16	0,005–0,11	0,005–0,187
Chlorki	mgCl/dm ³	2–60	4,7–59,3	5,63–44	4,26–77,4
Chrom	mgCr/dm ³	0,0001–0,010	0,0014–0,0015	0–0,0015	0,0014–0,0015
Cynk	mgZn/dm ³	0,005–0,050	0,0015–0,074	0,0015–0,0057	0,002–0,127
Fluorki	mgF/dm ³	0,05–0,5	0,21–0,68	0,018–0,57	0,21–0,73
Fosforany	mgPO ₄ /dm ³	0,01–1,0	0–0,495	0–0,049	0–0,495
Glin	mgAl/dm ³	0,05–0,1	0,006–0,03	0,0064–0,031	0,0065–0,0302
Kadm	mgCd/dm ³	0,0001–0,0005	0,000025–0,00006	0,000025–0,00006	0,025–0,05
Kobalt	mgCo/dm ³	0–0,001	0,000025–0,00012	0,000025–0,00027	0,025–0,11
Magnez	mgMg/dm ³	0,5–30	5,5–19,5	3,1–15,98	6,8–21,1
Mangan	mgMn/dm ³	0,01–0,4	0,0032–0,26	0,0011–0,27	0,005–0,242
Miedź	mgCu/dm ³	0,001–0,020	0,00037–0,0019	0,00045–0,002	0,00036–0,00187
Molibden	mgMo/dm ³	0–0,003	0,00011–0,0015	0,0001–0,00095	0,00012–0,0016
Nikiel	mgNi/dm ³	0,001–0,005	0,0005–0,002	0,0005–0,0028	0,0005–0,001
Ołów	mgPb/dm ³	0,001–0,010	0,000025–0,00016	0,000025–0,0014	0,000025–0,00016
Potas	mgK/dm ³	0,5–10	1–7	0,9–5,67	1,2–10,4
Selen	mgSe/dm ³	0,00001–0,005	0–0,001	0–0,001	0–0,001
Siarczany	mgSO ₄ /dm ³	5–60	3–82	15,2–90,5	1,67–71,9
Sód	mgNa/dm ³	1–60	3,3–36	3,34–31,33	3,3–57,6
Srebro	mgAg/dm ³	0–0,001	0–0,000025	0–0,000025	0–0,000025
Tytan	mgTi/dm ³	0–0,01	0,0001	0–0,001	0–0,001
Wanad	mgV/dm ³	0,000006–0,004	0,0005–0,002	0,0005–0,002	0,00005–0,002
Wapń	mgCa/dm ³	2–200	49–112	57–122	46,8–112,1
Wodorowęglany	mgHCO ₃ /dm ³	60–360	183–359	111–339	207–384
Żelazo	mgFe/dm ³	0,02–5,00	0,0050–3,39	0,005–2,76	0,01–3,54

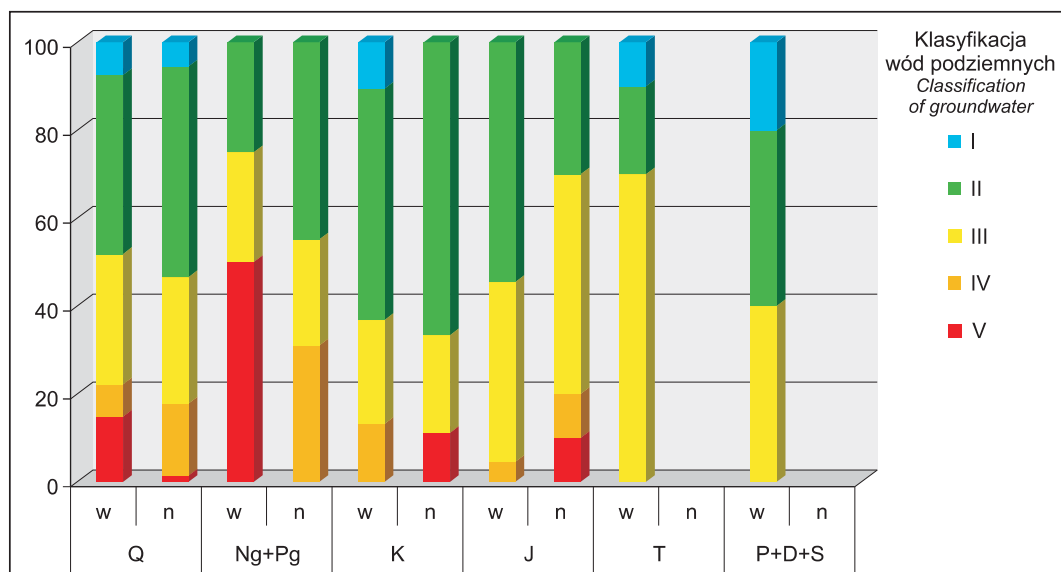


Fig. 5. Klasyfikacja jakości wód podziemnych w subregionach w poszczególnych piętrach wodonośnych w subregionie nizinny (n) i wyżynny (w)

Groundwater classification in subregions (lowland and upland), in individual multiaquifer formations

gólnych pięter wodonośnych udział procentowy punktów o stwierdzonym słabym stanie wód przedstawia się następująco: czwartorzęd – 18,2%, neogen i paleogen – 33,3%, kreda – 10,6%, jura – 9,3%, trias i starsze – 0,0%. Najniższą jakość zwykłych wód podziemnych stwierdzono w piętrze paleogeńsko-neogeńskim, a piętra jury i starsze zawierają wyłącznie wody o dobrym stanie chemicznym.

W subregionie środkowej Wisły nizinny klasa pierwsza i piąta jest w 3,3% punktów, klasa druga w 48%, trzecia w 29,0%, czwarta w 16,4%. W subregionie wyżynnym środkowej Wisły klasa pierwsza jest w 7,5% punktów, druga 44,3%, trzecia 34%, czwarta 9,4%, a piąta w 4,8%.

W subregionie wyżynnym najczęściej o kwalifikacji do klas IV i V decydowały wskaźniki: pH, TOC, NO₂, NO₃, K, Ni, As, Zn, Cd. Zwiększone stężenia metali ciężkich mogą wskazywać na wpływ przemysłu (szczególnie górnictwa) na chemizm wód podziemnych. W subregionie nizinny o niższej klasie wód decydowały wskaźniki: Al, B, Cd, Cl, Fe, fluorki, HCO₃, PEW, Na, NO₂, NO₃, NH₄, Ni, Mg, Mn, PO₄, SO₄, Ti. W tym regionie zdecydowana większość punktów obserwacyjnych ujmuje wody czwartorzędowe, które są bardzo podatne na negatywny wpływ działalności człowieka.

IDENTYFIKACJA WSKAŹNIKÓW ZANIECZYSZCZEŃ

W pracy, zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z 2008 r. przyjęto, że o występowaniu w wodach podziemnych substancji zanieczyszczających świadczy przekroczenie wartości progowej dobrego stanu chemicznego, równej wartości granicznej III klasy jakości wód podziemnych. W większości przypadków górna granica tła hydrogeoche-

micznego odpowiadała wartości progowej klas I i II i była bliska najwyższym dopuszczalnym wartościom (stężeniom) wskaźników fizykochemicznych, jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do spożycia przez ludzi. (Rozp. Ministra Zdrowia z dnia 20.04.2010 r.).

Zsumowano liczbę przekroczeń wartości progowych stężeń stanu dobrego wód podziemnych (z 99 wyników oznaczeń składu chemicznego wód), ze wskazaniem przekroczeń wartości progowych klasy IV i V. Pozwala to zidentyfikować wskaźniki, powodujące najczęściej kwalifikację wód do stanu słabego, należą do nich: Fe i K oraz pH, TOC, NO₃, Cl, Zn, B, Na, NH₄ i temperatura. Często pomocne jest łączenie wskaźników w grupy, w których świadczą one o występowaniu substancji zidentyfikowanych na podstawie analizy presji. Na figurze 6 przedstawiono procentowy udział grup wskaźników informujących o zanieczyszczeniu wód substancjami biogennymi, metalami, wodami słonymi i TOC – będącego wskaźnikiem występowania zanieczyszczeń substancjami organicznymi.

Przeprowadzenie poprawnej identyfikacji wskaźników zanieczyszczeń ma podstawowe znaczenie dla określenia klasy i jakości wód podziemnych. Powinno polegać na „powiązaniu” ich z substancjami zanieczyszczającymi, np. oparte na analizie presji. Przedstawiona w Dyrektywie 2000/60.WE procedura, pozwala wyłączyć z oceny wskaźniki, których wysokie stężenia w wodzie występują wskutek przebiegu naturalnych procesów hydrochemicznych. Dlatego w identyfikacji wskaźników zanieczyszczeń należy wykorzystać również wyniki określenia typu hydrochemicznego i jego charakteru (woda o składzie naturalnym czy nie) oraz tła hydrogeochemicznego miarodajnego dla rozpatrywanego regionu i poziomu/piętra wodonośnego. Wysokie

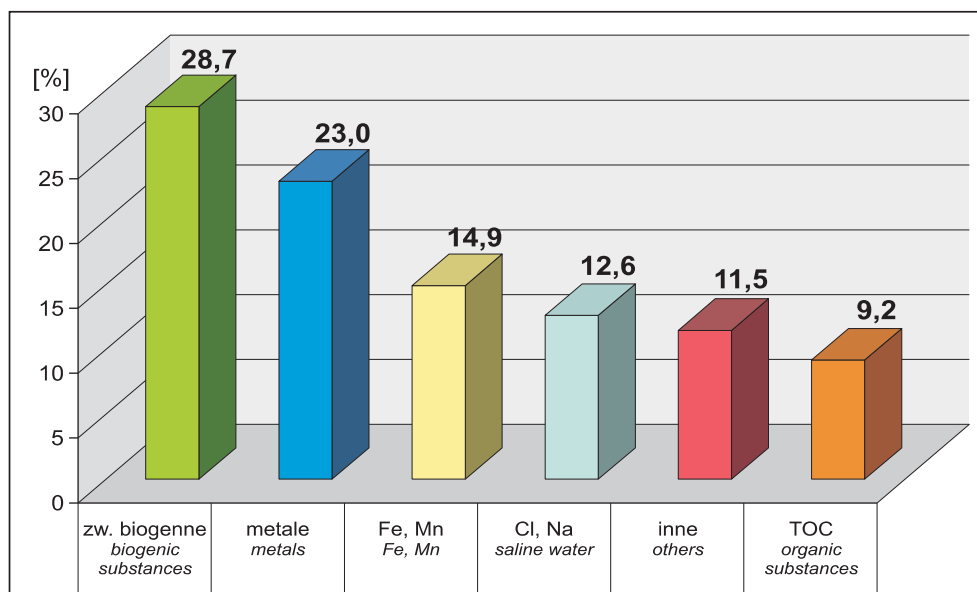


Fig. 6. Procentowy udział grup wskaźników zanieczyszczeń informujących o zanieczyszczeniu wód substancjami biogennymi i organicznymi (TOC), metalami oraz wodami zasolonymi (Cl, Na),

Percentage share of groups of indicators of pollution aiming the polluting water with biogenic and organic (TOC) substances, metals and saline water (Cl, Na)

stężenia Fe w większości przypadków można uznać za geogeniczne (świadczy o tym górna granica tła chemicznego Fe – 5 mg/dm^3 w rozporządzeniu MŚ i $3,39 \text{ mg/dm}^3$ w regionie środkowej Wisły). Pozostałe wskaźniki należy, z uwagi na zakres tła, kwalifikować jako świadczące o występowaniu zanieczyszczeń.

Analizując procentowy udział poszczególnych wskaźników w subregionach nizinnych i wyżynnym (fig. 7), obserwuje się, że w subregionie nizinnym o kwalifikacji do słabego stanu chemicznego wód podziemnych decydował liczniejszy zestaw wskaźników niż w subregionie wyżynnym. Świadczyć to może o bardziej zróżnicowanym charakterze presji.

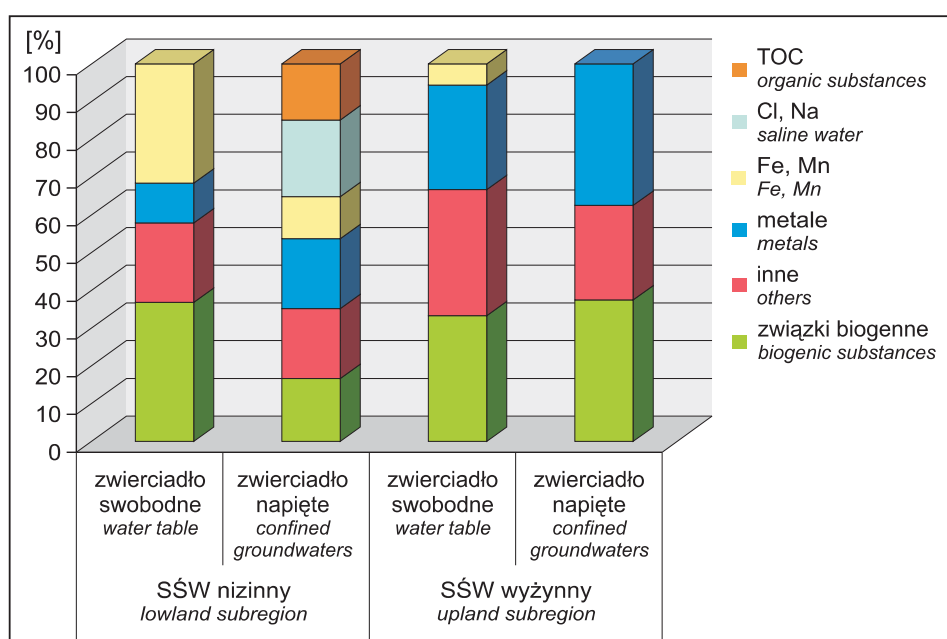


Fig. 7. Wskaźniki, których wartość była wyższa od wartości progowej III klasy w układzie pięter wodonośnych w subregionie nizinnym i wyżynnym

Indicators with value over the limits of the III class participation of multiaquifer in lowland and upland subregion

ODDZIAŁYWANIA ANTROPOPRESJI NA STAN I JAKOŚĆ WÓD PODZIEMNYCH

Analiza całości wyników oznaczeń chemizmu wody, przeprowadzona w wyżej omówionym zakresie, pozwoliła wskazać główne przyczyny ich zanieczyszczeń powodujących w konsekwencji zakwalifikowanie ich do słabego stanu chemicznego oraz wskazać substancje lub ich grupy to powodujące (fig. 6). Są to głównie: związki biogenne, mikroskładniki (w tym metale), wody zasolone i związki organiczne.

W grupie związków biogenych zidentyfikowano jony (wymienione w kolejności zależnej do częstotliwości ich występowania w stężeniach wyższych niż tło): K, NO₃, NH₄, NO₂, PO₄. Azot, w wodach podziemnych występuje jako gaz oraz w postaci związków organicznych i nieorganicznych. Związki organiczne z czasem ulegają mineralizacji, tworząc proste związki. Zanieczyszczenie wód związkami azotu jest wynikiem funkcjonowania rolnictwa (nawożenie, hodowla) i gospodarki komunalnej (ścieki bytowe). W tej grupie substancji, najczęściej występującym w podwyższonych stężeniach, jest potas (K). Jest on składnikiem sztucznych nawozów i łatwo przedostaje się do płytkich wód podziemnych. Naturalnym źródłem potasu w wodach podziemnych jest rozkład skał krystalicznych, ługowanie soli potasowych, ale w tym regionie możemy je wykluczyć. Jon PO₄ może występować w nawozach (nawozy fosforowe) i ściekach bytowych (środki piorące). Analiza przestrzennego występowania związków biogenych wskazuje, że występują one głównie w poziomach wodonośnych o zwierciadle swobodnym, a ich źródłem jest zarówno rolnictwo (zanieczyszczenia obszarowe), jak i gospodarka komunalna (zanieczyszczenia zwykle punktowe).

Mikroskładniki, głównie metale, występują w wodach podziemnych o składzie kształtowanym przez czynniki naturalne w stężeniach wprost proporcjonalnych do ich mineralizacji. Wyższe, ponad tło, stężenia wskazują na zanieczyszczenie wód głównie produktami rozkładu bardziej złożonych substancji. W płytkich i użytkowych poziomach wodonośnych wyższe ich stężenia wskazują na zanieczyszczenia komunikacyjne (spaliny), osadzanie pyłów na powierzchni terenu, kumulację w glebie domieszek i zanieczyszczeń pochodzących z nawozów sztucznych i środków ochrony roślin.

Wyższe stężenia jonów Cl i Na należy wiązać z ascencją wód słonych. Wody słone występują powszechnie w utworach mezozoicznych w strefie wypiętrzenia kujawsko-pomorskiego i niecki brzeżnej, w miejscach zintensyfikowanego poboru wód zwykłych, w poziomach posiadających z nimi kontakt hydrauliczny. Charakterystyczny jest wtedy wzrost mineralizacji wód i proporcjonalny do niej wzrost stężeń jonów Cl i Na, oraz pojawienie się jonu Cl w stężeniach decydujących o typie chemicznym wód.

TOC (*total organic carbon* – suma węgla organicznego) jest wskaźnikiem występowania w wodach podziemnych związków organicznych, dużo bardziej czułym niż stężenie O₂ lub ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu). Pojawienie się tego wskaźnika jest sygnałem, że należy rozpocząć lub rozszerzyć zakres badań związków organicznych w wodach podziemnych, głównie ropopochodnych i rozpuszczalników.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zbyt mała populacja wziętych pod uwagę wskaźników oraz ograniczone możliwości prowadzenia badań w ramach pracy magisterskiej spowodowały, że brak jest podstaw do formułowania bardziej zdecydowanych wniosków. Niemniej wyniki badań i ich analiza pozwalają stwierdzić, że prosta kwalifikacja wyników oznaczeń składu chemicznego wód podziemnych do odpowiedniej klasy jakości i następnego stanu, oparta na metodyce zawartej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska, nie poparta analizą hydrochemiczną jest trudna do wykonania, a jej rezultaty mogą budzić wątpliwości jeśli dodatkowo nie naświetlimy przyczyn i mechanizmów kształtowania się składu chemicznego wód podziemnych.

Badania typu hydrochemicznego wód podziemnych pozwoliły pogrupować próbki w 3 zbiory wód, charakteryzujące się składem kształtowanym w warunkach: naturalnych, niewielkiego oraz znacznego obciążenia antropopresją. Poza tym wyodrębniono próbki, w których zanieczyszczenie spowodowane było wpływem rolnictwa (związki biogenne), zanieczyszczeń szerokoprzestrzennych (komunikacja, rolnictwo, gospodarka komunalna), ascencją wód słonych, czy substancjami organicznymi.

Ocena klasy i jakości wód podziemnych, wykonywana zgodnie z zasadami określonymi w Rozporządzeniu MŚ z 2008 r. powinna być poprzedzona interpretacją hydrogeochemiczną składu wód, uwzględniającą wiarygodność zbioru danych, typ i zakres tła chemicznego oraz identyfikację czynników presji.

W przypadku posługiwania się wskaźnikami fizykochemicznymi dla identyfikacji zanieczyszczeń, podstawą kwalifikacji dobrego stanu chemicznego wód podziemnych powinna być ocena ich górnej granicy tła chemicznego. Brak ocen tła wskaźników wymienionych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 2008 r. dla poszczególnych regionów hydrogeologicznych Polski lub poziomów czy pięter wodonośnych, a tylko ogólnie dla obszaru całego kraju powoduje, że w kwalifikacji stężenia wskaźnika do klasy i stanu chemicznego wód musimy posilkować się informacjami dodatkowymi, często też ocenami typu eksperckiego, nie zawsze jednoznaczными.

Stan chemiczny wód podziemnych regionu Wisły środkowej można uznać za zadawalający.

LITERATURA

- DYREKTYWA 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnego działania w dziedzinie polityki wodnej (nazywana Ramową dyrektywą wodną, w jęz. ang. *Water Framework Directive*). Dz. U. Wspólnot Europejskich L 327/1.
- KRAJEWSKI S., 1972 — Strefowość zawadnienia utworów górnej kredy na obszarze Lubelskiego Zagłębia Węglowego. *Pr. Hydrogeol.*, s. sp., 3.
- MACIOSZCZYK A., 1987 — Hydrogeochemia, Wyd. Geol., Warszawa.
- MACIOSZCZYK T., 1985 — Hydrogeologia niecki mazowieckiej w świetle badań modelowych. *W: Modelowanie dużych regionalnych systemów hydrogeologicznych*: 9–54. Wyd. NOT. Warszawa.
- MACIOSZCZYK T., KAZIMIERSKI B., 1985 — Zasoby eksploatacyjne dużych jednostek regionalnych jako efekt optymalizacji bilansu wód podziemnych na drodze symulacji modelowej. *W: Modelowanie dużych regionalnych systemów hydrogeologicznych*: 97–137. Wyd. NOT, Warszawa.
- PACZYŃSKI, SADURSKI, red., 2007 — Hydrogeologia regionalna Polski, Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych. Dz. U. Nr 143, poz. 896.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. w zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- RÓŹKOWSKI A. (red.), 1990 — Szczelinowo-krasowe zbiorniki wód podziemnych monokliny śląsko-krakowskiej i problemy ich ochrony. CPBP 04.10.09. Z.57. Wyd. SGGW-AR., Warszawa.
- RÓŹKOWSKI A. (red.), 2004 — Środowisko hydrogeochemiczne karbonu produktywnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Wyd. UOEl. Katowice.
- RÓŹKOWSKI J., 2006 — Wody podziemne utworów węglanowych południowej części Jury Krakowsko-Częstochowskiej i problemy ich ochrony. Wyd. UŚI., Katowice.
- SZCZEPAŃSKA J., KMIĘCIK E., 2005 — Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringu. AGH, Kraków.

SUMMARY

This article is elaborating a master's thesis of Karolina Kucharczyk, carried at the Department of the Environmental Protection and of Natural Resources of the Warsaw University. Bogusław Kazimierski and Ewa Pilichowska-Kazimierska were promoters.

Investigated area was determined on the basis of Paczyński's hydrogeological regionalization (Paczyński, Sadurski, eds., 2007). Purpose of research the impact anthropopression was to the quality and the chemical status of groundwater in the central Vistula region (RŚW). This assessment is based on the results of physical and chemical determinations of 227 samples (annuals) which was performed on the diagnostic and "technical" groundwater monitoring in 2007. In order to compare the solidity of the chemical composition or trends of his changes also results of the monitoring were used from years 1999–2007. Scope of analyses, performed by a Central Chemical Laboratory – PGI-NRI used in studies included 5 general indicators and 35 inorganic.

During the interpretation of hydrogeochemical monitoring results identified: credibility of the data set, defined types (method Prikłowski–Szczukariew) and hydrogeochemical background groundwater and environmental quality of groundwater. This interpretation made it possible to identify the main causes of groundwater pollution and to qualify them for a weak chemical status. These are substances (or groups) such as biogenic compounds (K, NO₃, NH₄, NO₂ and PO₄), microcomponents (including metals), salt water and organic compounds.

The study of groundwater hydrogeochemical type allowed three groups depending on their formation processes (natural, small and large loads anthropopression).

Scope of hydrogeochemical background allows indicate typical in the central Vistula region (RŚW) indicators of pollution. They are helpful in better interpretation in the classification of groundwater quality.

