

ANALIZA CZYNNIKÓW FORMUJĄCYCH SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH NA STACJACH BADAWCZYCH W WARSZAWIE I RADOSTOWIE

FACTORS CONTROLLING CHEMICAL COMPOSITION OF GROUNDWATER AT THE RESEARCH STATIONS IN WARSAW AND RADOSTOWO

DOROTA POROWSKA¹, JERZY J. MAŁECKI¹

Abstrakt. Badania były prowadzone w stacji zlokalizowanej w Warszawie (centralna część Polski) i Radostowie (północna część Polski). Wody podziemne z warstw czwartorzędowych, oligoceńskich i mioceńskich, ujmowane za pomocą piezometrów lub studni wierconych, analizowano w okresie od 1991 do 2007 r. W Warszawie skład chemiczny wód podziemnych wykazywał pionową zmienność. Wody najpłytszej strefy charakteryzowały się typem hydrochemicznym $\text{HCO}_3\text{-Cl-(SO}_4\text{)-Ca-(Na)}$, natomiast strefy najgłębszej – $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$. W Radostowie wody wykazywały mniejszą zmienność w profilu pionowym i głównie charakteryzowały się typem $\text{HCO}_3\text{-Ca-(Mg)}$. Czynnikiem wpływającym na zróżnicowanie składu chemicznego wód podziemnych obu stacji są inne procesy hydrogeochemiczne, wynikające z odmiennych warunków zasilania i drenażu.

Słowa kluczowe: skład chemiczny wód podziemnych, typ hydrochemiczny wody, wskaźnik nasycenia, procesy hydrogeochemiczne.

Abstract. The research was conducted at the research station in Warsaw (central Poland) and Radostowo (northern Poland). Groundwater of Quaternary, Miocene and Oligocene aquifers, collected from piezometers and wells, was examined during a 17-years period of 1991–2007. In Warsaw, the chemical composition of groundwater changes with depth. The shallowest water samples are of $\text{HCO}_3\text{-Cl-(SO}_4\text{)-Ca-(Na)}$ types, whereas the deepest ones are represented by $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$ types. In Radostowo, the vertical distribution of hydrogeochemical type of groundwater was constant: $\text{HCO}_3\text{-Ca-(Mg)}$. The difference in groundwater recharge within the Major Groundwater Basin and the diversification of hydrogeochemical processes are the major factors controlling the chemical composition of water.

Key words: chemical composition of groundwater, hydrogeochemical type of water, saturation index, hydrogeochemical processes.

WSTĘP

Skład chemiczny wód podziemnych analizowany był na podstawie 17-letnich obserwacji prowadzonych w dwóch stacjach badawczych: w Warszawie (działającej przy Wydziale Geologii) i w Radostowie (należącej do sieci monitoringu Państwowej Służby Hydrogeologicznej), położonych na terenie różnych regionów hydrogeologicznych: mazowieckiego i mazurskiego. Analizą objęto wszystkie strefy

występowania wód podziemnych, sięgające do głębokości 265 m.

Celem artykułu jest próba określenia czynników kształtujących skład chemiczny wód podziemnych w obrębie dwóch jednostek hydrogeologicznych o podobnych cechach i analitycznej stratygrafii.

ZARYS WARUNKÓW HYDROGEOLOGICZNYCH

W Warszawie badania wód podziemnych prowadzono w dwóch studniach i piezometrze, a w Radostowie – w trzech studniach i piezometrze (fig. 1). W obu stacjach analizowano

wody ujmowane z tych samych poziomów stratygraficznych: oligoceńskiego oraz czwartorzędowego głębszego i płytszego, a w Radostowie dodatkowo ujęto poziom mioceński. Wody

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: dorotap@uw.edu.pl; jerzy.malecki@uw.edu.pl

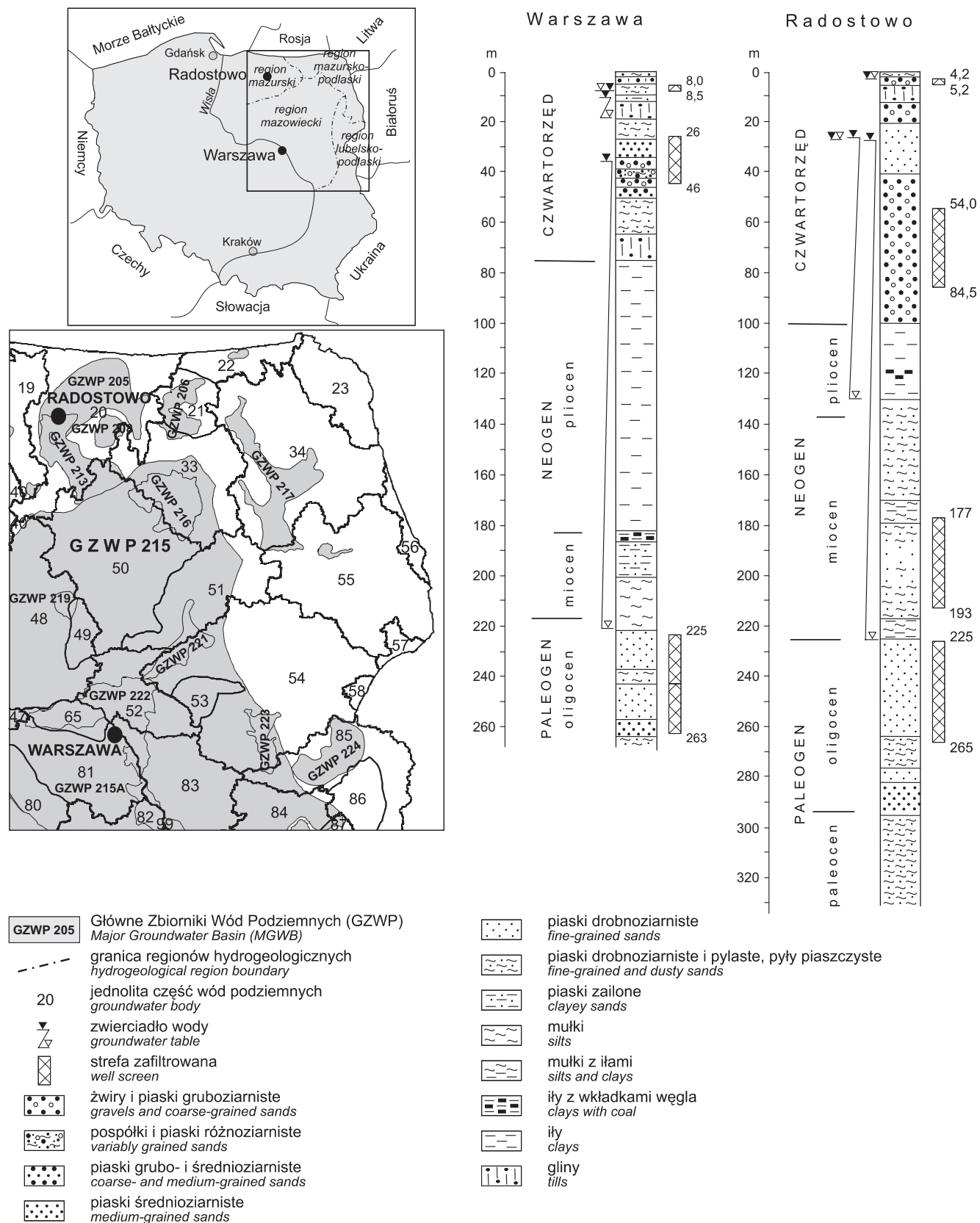


Fig. 1. Lokalizacja, profile geologiczne oraz schemat opróbowania wód podziemnych

Location, geological profiles and groundwater sampling

Tabela 1

Charakterystyka głównych zbiorników wód podziemnych występujących w obrębie analizowanych stacji badawczych

Description of the Major Groundwater Basin located at the research station area

Stacja badawcza	Nr i nazwa GZWP	Pow. [km ²]	Wiek utworów	Średnia głęb. ujęć [m]	Zasoby dyspozyc. [tys. m ³ /d]	Kierunek przepływu wód podz.	Baza drenażu	Dorzecze
Warszawa	215A Subniecka warszawska (część centralna)	17500	paleogen–neogen	180	145	N, NW	Wisła	Wisły
Radostowo	205 Subzbiornik Warmia	2095	paleogen–neogen i kreda	150–200	60	N, NW	Łyna	Pregoły
	213 Zbiornik międzymorenowy Olsztyn	1383	czwartorzęd	20–50	290	N, NW	Łyna i dopływy	

poziomu oligoceńskiego ujęte są w tym samym przedziale głębokości (225–266 m) w obu stacjach, a warstwę wodonośną stanowią piaski drobnoziarniste o podobnych parametrach filtracji. Poziom czwartorzędowy ujmowany jest na różnych głębokościach, jest on zróżnicowany pod względem wykształcenia litologicznego. W Warszawie głębszy poziom czwartorzędowy, ujmowany na głęb. 26–46 m, stanowią piaski drobno- i różnoziarniste, miejscami zawierające domieszki żwirów, zaś poziom płytszy (8,0–8,5 m) – to piaski drobnoziarniste i pylaste. W Radostowie zarówno poziom głębszy (54,0–84,5 m), jak i płytszy (4,2–5,2 m) budują piaski gruboziarniste i żwiry.

Stacja badawcza Warszawa zlokalizowana jest w zasięgu regionu hydrogeologicznego mazowieckiego, stacja Radostowo – w regionie mazurskim (Paczyński, Sadurski, red., 2007). Stacja Warszawa znajduje się w obrębie Głównego Zbiornika Wód Podziemnych GZWP 215 – Subniecka warszawska (zbiornik paleogeńsko-neogeński), w jej centralnej części (GZWP 215A). Położenie stacji w centralnej części rozległej subniecki (tab. 1) powoduje, że strefa zasilania poziomu oligoceńskiego na wychodniach warstw (np. w okolicy Radomia) oddalona jest o około 100 km od stacji.

Główny udział w zasilaniu tego poziomu stanowi infiltracja wód poprzez nadkład słabo przepuszczalnych ilów

plioceńskich (Macioszczyk, 1985), co dodatkowo potwierdziły badania składu izotopowego wód (Zuber i in., 2000). Z badań bilansowych w obrębie centralnej części subniecki warszawskiej (Kazimierski i in., 1998) wynika, że przy wielkości zasobów odnawialnych rzędu 299 380 m³/d zasilanie pionowe stanowi 269 971 m³/d (90,2%), natomiast zasilanie poziome – zaledwie 29 409 m³/d (9,8%). Pomimo lokalnych zmian pola hydrodynamicznego wywołanego eksploatacją ujęć, przepływ wód podziemnych w rejonie stacji odbywa się w kierunku głównej bazy drenażu, którą stanowi Wisła.

Stacja Radostowo znajduje się w zasięgu GZWP 205 – Subzbiornik Warmia (zbiornik paleogeńsko-neogeński i kredowy) oraz w granicznej strefie GZWP 213 Zbiornik międzymorenowy Olsztyn (czwartorzędowy). Oba zbiorniki charakteryzują się znacznie słabszym stopniem rozpoznania warunków hydrogeologicznych w porównaniu z subniecką warszawską. Nie posiadają szczegółowej dokumentacji, której realizacja jest zaplanowana na lata 2011–2015 (www.mos.gov.pl). Bazą drenażu poziomu oligoceńskiego jest dolina Łyny (Lidzbarski, 2004). Mniejsza powierzchnia tego zbiornika w porównaniu z subniecką warszawską sugeruje szybsze tempo wymiany wód.

METODYKA BADAŃ

Badania laboratoryjne wód prowadzone były z roczną częstotliwością w latach 1991–2007, z wyjątkiem płytszego poziomu czwartorzędowego w Warszawie, gdzie badania rozpoczęto w 1993 r. Oznaczenia składu chemicznego w zakresie makro- i mikroskładników, w tym oznaczenia krzemionki amorficznej i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), były wykonywane w Laboratorium PIG w Warszawie.

W celu wykonania modelowania specyficznego oraz obliczenia wskaźników nasycenia wód podziemnych względem minerałów i faz amorficznych występujących w utwo-

rach budujących warstwę wodonośną zastosowano program PHREEQC Interactive 2.13.2. Wskaźnik nasycenia charakteryzuje zachowanie roztworu w stosunku do wybranych faz mineralnych. Ujemne wartości wskazują na potencjalne możliwości rozpuszczania minerałów przez wodę, natomiast wartości dodatnie świadczą o potencjalnych możliwościach wytrącania się minerałów. Przyjęto, że stan równowagi odpowiada wartościom wskaźnika SI ±5% log K, gdzie K jest stałą równowagi tworzenia się minerału w danej temperaturze (Jenne i in., 1980; Małecki, 1998).

WYNIKI BADAŃ

Wody analizowanych poziomów wykazują odczyn zbliżony do obojętnego, są zróżnicowane pod względem przewodności elektrolitycznej właściwej oraz mineralizacji (tab. 2). Wyższe wartości tych parametrów stwierdzono w rejonie Warszawy. Cechą charakterystyczną wód w Radostowie były bardzo zbliżone wartości przewodności elektrolitycznej właściwej (0,47–0,49 mS/cm) wód poziomów czwartorzędowego głębszego, mioceńskiego i oligoceńskiego.

Analogiczną prawidłowość stwierdzoną w przypadku ilości substancji rozpuszczonych w badanych wodach wykazywał skład jonowy wody, potwierdzający wyraźne ich zróżnicowanie na terenie Warszawy oraz podobieństwa w rejonie Radostowa (fig. 2).

Poza wodorowęglanami i siarczanami, zawartości pozostałych jonów w wodach ujmowanych z utworów czwartorzędowych w Warszawie kształtowały się na zbliżonym poziomie (fig. 3). Najczęściej były to wody cztero- lub pięciodonowe, w których typie hydrochemicznym występowały wodorowęglany, chlorki, siarczany, wapń oraz sód. Wody poziomu oligoceńskiego wykazywały stabilny skład hydrochemiczny – typu $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$. W Radostowie pełną analogię pod względem składu chemicznego wód wykazywały poziomy: czwartorzędowy głębszy, mioceński i oligoceński. Były to wody typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ z dużą ilością magnezu (na pograniczu 20% mval). Wody płytszego poziomu czwartorzędowego wykazywały wyższą przewodność elektroli-

Tabela 2

Parametry fizykochemiczne, mineralizacja wód oraz RWO (n = 117)

Values of physiochemical parameters, mineralisation and DOC (n = 117)

Ujęty poziom		pH [–]	PEW [mS/cm]	Mineralizacja [mg/dm ³]	RWO [mg/dm ³]
Warszawa					
Płytszy poziom czwartorzędowy (piezometr)	min.	7,35	0,751	986,3	0,9
	max	7,65	1,393	1134,0	11,2
	śr.	7,53	0,988	1057,8	5,2
Głębszy poziom czwartorzędowy (studnia)	min.	7,00	1,106	877,3	1,0
	max	7,14	1,273	964,7	2,0
	śr.	7,11	1,184	920,6	1,2
Poziom oligoceński (studnia)	min.	6,90	0,641	542,5	2,3
	max	7,52	0,782	640,6	6,3
	śr.	7,43	0,690	578,6	3,7
Radostowo					
Płytszy poziom czwartorzędowy (piezometr)	min.	6,74	0,503	490,7	4,7
	max	7,28	0,898	972,8	23,5
	śr.	6,96	0,772	762,8	14,9
Głębszy poziom czwartorzędowy (studnia)	min.	7,13	0,295	373,5	1,6
	max	7,84	0,583	493,1	6,0
	śr.	7,38	0,491	461,0	1,3
Poziom mioceński (studnia)	min.	7,11	0,295	321,9	2,0
	max	7,97	0,580	488,9	10,4
	śr.	7,56	0,471	431,1	3,2
Poziom oligoceński (studnia)	min.	6,94	0,293	376,5	4,0
	max	7,86	0,594	546,6	5,4
	śr.	7,45	0,495	460,8	1,1

PEW – przewodność elektrolityczna właściwa wody

RWO – zawartość rozpuszczonego węgla organicznego

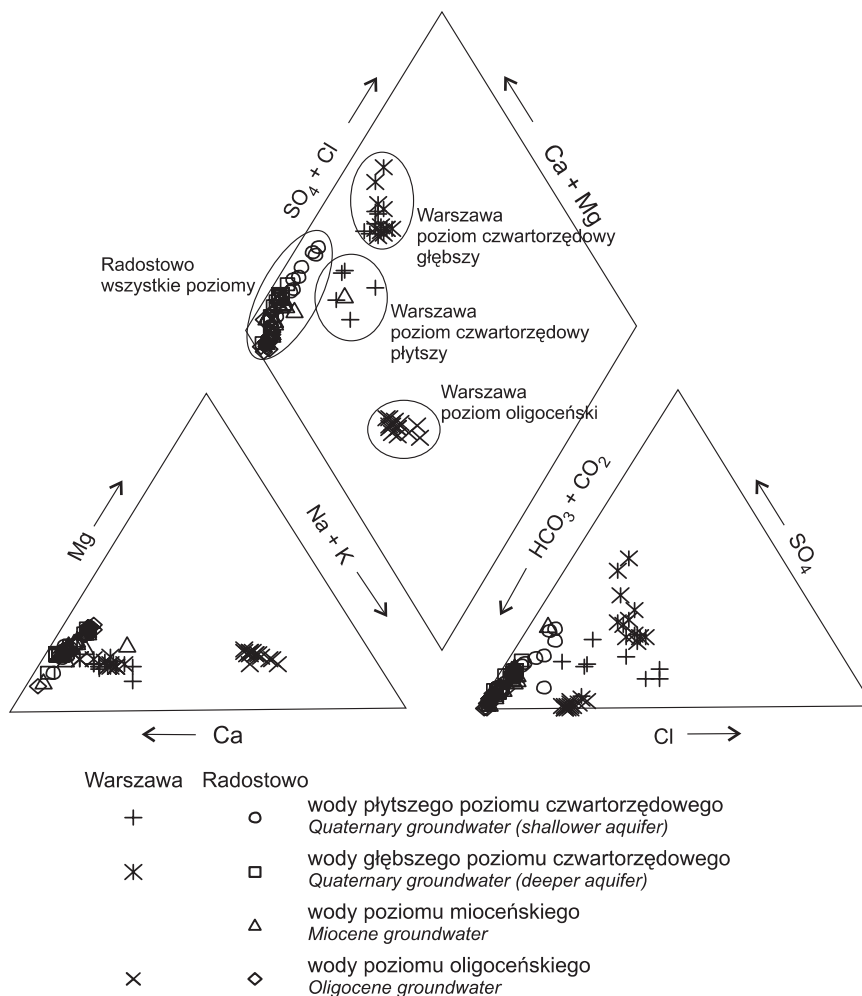


Fig. 2. Skład chemiczny wód podziemnych (n = 117)

Chemical composition of groundwater (n = 117)

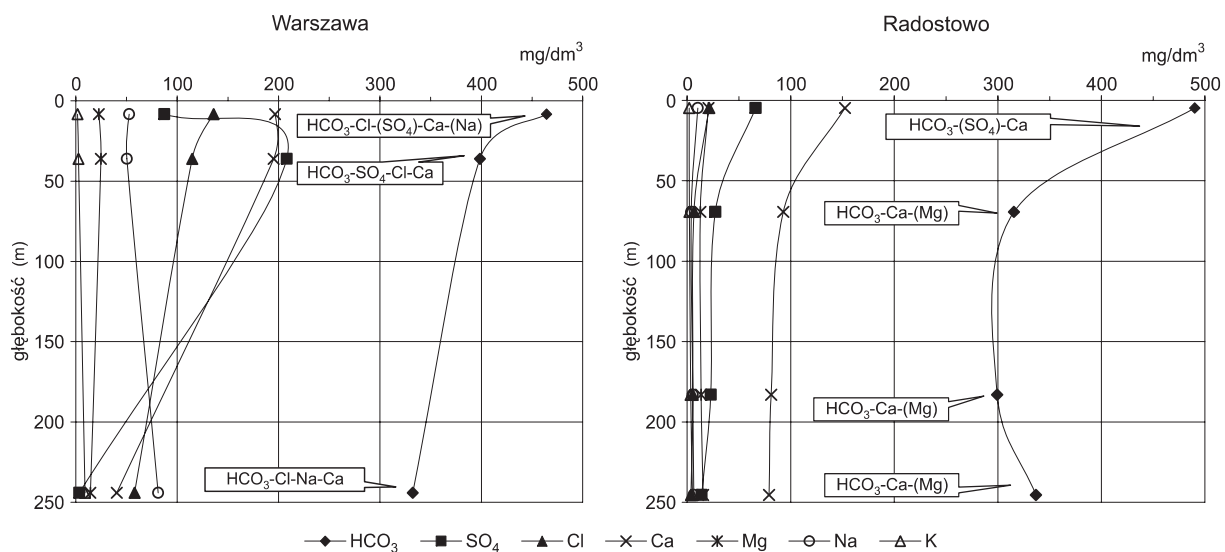


Fig. 3. Skład chemiczny wód podziemnych w profilu pionowym

Chemical composition of groundwater in a vertical profile

tyczną właściwą i mineralizację oraz zawartość poszczególnych jonów.

We wszystkich analizowanych przypadkach podstawową formą występowania rozpuszczonych związków były łatwo migrujące, proste formy jonowe, np. HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Przy odczynie wód powyżej 7 wodorowęglany występowały głównie jako anion HCO_3^- , jednak w przypadku wód o niższym odczynie (tab. 2) udział tego jonu zmniejszał się kosztem wolnego dwutlenku węgla. Związki siarki reprezentowane były przez anion siarczanowy oraz niezdisocjowane cząsteczki siarczanów wapnia, magnezu i sodu. Jon chlorkowy występował tylko w formie

anionowej Cl^- . Wapń i magnez to głównie jony proste, które tylko w niewielkich stężeniach występowały również jako wodorowęglany wapnia i magnezu oraz obojętne uwodnione cząsteczki siarczanów i węglanów wapnia i magnezu. Pierwiastki alkaliczne to głównie jednododatnie kationy sodu i potasu.

Ten model specjacyjny potwierdzają wyniki szczegółowych badań wykonywanych z miesięczną częstotliwością przez dwa lata na stacji w Warszawie (Małecki i in., 2007). Powyższa analiza form występowania składników wskazuje na brak wyraźnych trendów zmian udziału poszczególnych specjacji.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Analizując genezę składu chemicznego wód na stacji w Warszawie i Radostowie, należy zwrócić szczególną uwagę na warunki hydrodynamiczne głównych zbiorników wód podziemnych, w obrębie których występują badane wody. W przypadku Warszawy poziom oligoceński znajduje się w centrum rozległego paleogeńsko-neogeńskiego zbiornika GZWP 215A, natomiast stacja Radostowo zlokalizowana jest w obrębie znacznie mniejszego powierzchniowo GZWP 205, co przekłada się na bliższe położenie stref zasilania i szybsze tempo wymiany wód. Rozpatrując zasilanie poszczególnych poziomów poprzez warstwy leżące w nadkładzie, można przyjąć, że ze względu na korzystniejsze parametry filtracji oraz dwukrotnie mniejszą miąższość ilów plioceńskich i mioceńskich mułków z łałami w Radostowie czas przesączania wód ulega skróceniu. W rezultacie czynniki te powodują, że nawet głęboko występujące wody podziemne w tej stacji wykazują typ hydrochemiczny charakterystyczny dla stref płytkiego krążenia.

Stwierdzoną zmienność składu chemicznego wód analizowano również pod kątem genezy poszczególnych jonów. W wodach głębszych poziomów atmosferyczne i glebowe pochodzenie dwutlenku węgla zaciera się i w kształtowaniu koncentracji wodorowęglanów znaczenia nabiera rozpuszczanie skał węglanowych biorących udział w budowie warstwy wodonośnej oraz rozkład hydrolytyczny krzemianów (Edmunds, Shand, red., 2008). W środowiskach redukcyjnych, zasobnych w substancję organiczną, wodorowęglany mogą również powstawać na skutek procesu desulfatacji (Hounslow, 1995; Migaszewski, Gałuszka, 2007). W Warszawie z analizy wskaźników nasycenia SI wynika, że proces rozpuszczania podrzędnie stwierdzanych w utworach piaszczystych okruców skał węglanowych (kalcytu, aragonitu i dolomitu) jest źródłem wodorowęglanów (również wapnia) przede wszystkim w wodach płytkiego krążenia (fig. 4).

W pozostałych przypadkach wartości wskaźników SI wskazują na stan równowagi względem węglanów, a nawet w wodach poziomu oligoceńskiego w Warszawie istnieje potencjalna możliwość wytrącania się z roztworu węglanu

wapnia. Spośród najpowszechniej występujących w skałach okrucowych krzemianów hydrolytyczny rozkład albitu (ujemne wartości SI) jest potencjalnie źródłem wodorowęglanów oraz również sodu.

Zawartość rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie (RWO) we wszystkich analizowanych poziomach (średnio w ilości od 1 do 5 mg/dm³, a nawet 15 mg/dm³ w wodach z piezometru w Radostowie – tab. 2) świadczy o możliwości wzbogacenia wód w wodorowęglany pochodzenia organicznego (i zubożenia w siarczany) w wyniku procesu desulfatacji. Obecność substancji organicznej, warunki redukcyjne (brak tlenu), niskie koncentracje siarczanów w wodach poziomu oligoceńskiego w Warszawie oraz charakterystyczny zapach podczas poboru próbki świadczą o możliwości procesu redukcji siarczanów (Porowska, 2004). W Radostowie o potencjalnej możliwości wpływu procesu desulfatacji na chemizm wód poziomu oligoceńskiego świadczyć mogą najniższe w całym profilu pionowym koncentracje siarczanów oraz założenie warunków redukcyjnych (występowanie w nadkładzie warstwy wodonośnej utworów słabo przepuszczalnych). Natomiast procesami wzbogacającymi wody podziemne w siarczany są przede wszystkim: utlenianie siarkowodoru, rozpuszczanie i utlenianie siarczków (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002) oraz rozpuszczanie minerałów zawierających siarkę (głównie gipsów i anhidrytów) (Migaszewski, Gałuszka, 2007). Wyraźnie ujemne wartości wskaźnika nasycenia wód względem gipsu na obu stacjach badawczych wskazują, że w przypadku jego obecności w warstwie wodonośnej następuje proces jego rozpuszczania (fig. 4). Powyższe reakcje zachodzą przy katalitycznym udziale odpowiednich szczepów mikroorganizmów, głównie bakterii (Olańczuk-Neyman, 2001).

Jon chlorkowy jest typowym składnikiem wód podziemnych głębokiego krążenia. W przypadku analizowanych głęboko występujących wód można przypuszczać, że na koncentrację tego jonu mają przede wszystkim wpływ wody paleoinfiltracyjne. Z badań składu izotopowego tlenu ($\delta^{18}\text{O}$), wodoru (δD) i węgla (^{14}C) wykonanych w 2001 r. na stacji w Warsza-

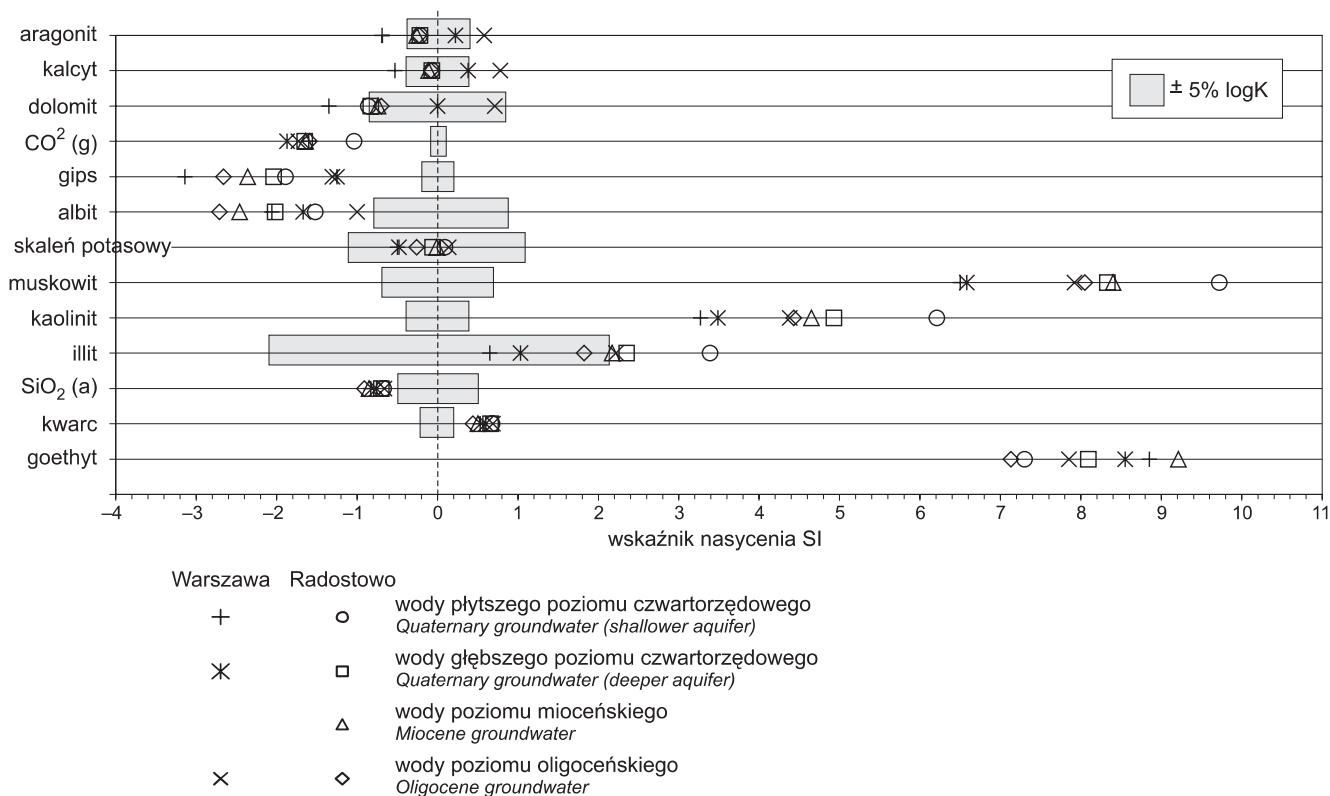


Fig. 4. Wskaźniki nasycenia SI wód podziemnych względem wybranych mineralów, krzemionki amorficznej oraz dwutlenku węgla

Saturation indices SI of selected solid phases and carbon dioxide in groundwater

wie wynika, że wartości wynoszące $\delta^{18}\text{O} = 10,5\text{‰}$, $\delta\text{D} = -79\text{‰}$ i $^{14}\text{C} = 8,2 \text{ pmc}$ są charakterystyczne dla okresu glacialnego. Skład izotopowy wód poziomu oligoceńskiego na stacji w Warszawie jest analogiczny jak wód znajdujących się w bliskim sąsiedztwie (studnie przy ul. Rakowieckiej i Wawelskiej; Zuber i in., 2000). Wpływ czynników antropogenicznych zaznaczył się jedynie w wodach o zwierciadle swobodnym ujmowanych piezometrami. Wyniki badań wód strefy aeracji prowadzone w Warszawie świadczą, że tylko w przy-

powierzchniowej strefie czynnik antropogeniczny odgrywa istotną rolę w kształtowaniu chemizmu wód, natomiast głębiej dominują procesy geogeniczne (Małecki i in., 2007). Na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań wynika, że również czynnik geogeniczny ma dominujące znaczenie w kształtowaniu składu chemicznego wód podziemnych wszystkich poziomów ujmowanych w stacji Radostowo.

PODSUMOWANIE

Dominującym czynnikiem różnicującym skład chemiczny porównywanych wód podziemnych są odmienne warunki zasilania i drenażu subniecki warszawskiej i subzbiornika Warmia.

Korzystniejsze warunki filtracji i szybsza wymiana wód w stacji Radostowo sprawiają, że warunki hipergeniczne dominują tu w formowaniu się składu chemicznego wód podziemnych, w tym również wód poziomu oligoceńskiego.

W obu badanych stacjach środowisko hydrogeochemiczne warstw wodonośnych kształtują głównie czynniki geogeniczne. Jedynie w najpłytszym poziomie wód piętra czwartorzędowego w Warszawie zaznaczył się wpływ czynników antropogenicznych.

Szczegółowa jakościowa i ilościowa ocena procesów decydujących o składzie chemicznym wód badanych poligonów wymaga dalszych badań, które będą tematem kolejnego artykułu.

LITERATURA

- EDMUNDS W.M., SHAND P. (red.), 2008 – Natural groundwater quality, Wiley-Blackwell.
- HOUNSLOW A.W., 1995 – Water quality data, analysis and interpretation. Lewis Publishers, Boca Raton, New York.
- JENNE E.A., BALL J.W., BURCHARD J.M., VIVIT D.V., BARKS J.H., 1980 – Geochemical modeling: apparent solubility controls on Ba, Zn, Cd, Pb and F in waters of Missouri tri-State mining area. *W: Trace substances in environmental health* (red. D.D. Heniphill): 353–361. University of Missouri, Columbia.
- KAZIMIERSKI B., PRZYTUŁA E., MODLIŃSKI P., CABALSKA J., NOWICKI Z., 1998 – Dokumentacja hydrogeologiczna regionu mazowieckiego centralnej części niecki mazowieckiej zawierająca weryfikację zasobów dyspozycyjnych trzeciorzędowego poziomu wodonośnego. Arch. CAG Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- KLECZKOWSKI A.S. (red.), 1990 – Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony, 1:500 000. AGH, Kraków.
- LIDZBARSKI M., 2004 – Mapa hydrogeologiczna Polski 1:50 000, ark. Jeziorany. Wersja elektroniczna. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- MACIOSZCZYK T., 1985 – Hydrogeologia niecki mazowieckiej w świetle badań modelowych. *Mat. Sesji Nauk. Modelowanie dużych regionalnych systemów hydrogeologicznych*: 9–54. Wyd. NOT Warszawa.
- MAŁECKI J.J., 1998 – Rola strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **381**.
- MAŁECKI J.J., POROWSKA D., SZOSTAKIEWICZ M., 2007 – Charakterystyka hydrogeochemiczna wód podziemnych na stacji badawczej Wydziału Geologii UW. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 13, cz. 2: 123–134. AGH, Kraków.
- MIGASZEWSKI Z.M., GAŁUSZKA A., 2007 – Podstawy geochemii środowiska. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- OLAŃCZUK-NEYMAN K., 2001 – Mikroorganizmy w kształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych. Wyd. PGd., Gdańsk.
- PACZYŃSKI B., SADURSKI A. (red.), 2007 – Hydrogeologia regionalna Polski, t. 1. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- POROWSKA D., 2004 – Zawartość rozpuszczonego tlenu i dwutlenku węgla w wodach podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych. *Monografie Kom. Gosp. Wodnej PAN*, **24**.
- ZUBER A., WEISE S.M., OSENBRÜCK K., PAJNOWSKA H., GRABCZAK J., 2000 – Age and recharge pattern of water in the Oligocene of the Mazovian basin (Poland) as indicated by environmental tracers. *Journal of Hydrology*, **233**: 174–188.

SUMMARY

The research was conducted at the research stations in Warsaw (central Poland) and Radostowo (northern Poland). Groundwater of Quaternary, Miocene and Oligocene aquifers, collected from piezometers and wells, was examined during a 17-years period of 1991–2007. The objective of this study was to identify factors controlling chemical composition of groundwater at similar depths in different places. The Warsaw station is located in the centre of the vast Major Groundwater Basin 215A (17500 km²), whereas the Radostowo station is located in the smaller Major Groundwater Basin 205 (2095 km²). Based on this fact, it can be assumed that the groundwater circulation (groundwater recharge area, groundwater flow) and hydrogeochemical processes within the aquifers are completely different. This is the reason why the chemical composition of groundwater changes with depth in Warsaw. The shallowest water samples are of HCO₃-Cl-(SO₄)-Ca-(Na) types, whereas the deepest ones

are represented by HCO₃-Cl-Na-Ca types. In Radostowo, the vertical distribution of hydrogeochemical types of groundwater was constant: HCO₃-Ca-(Mg). Electrical conductivity and mineralisation of groundwater were completely different between both the stations. The highest values were found in the Warsaw station within the Quaternary aquifer. The pH values measured for the groundwater are nearly neutral at both the stations and the mean values range from 6.96 to 7.56.

As mentioned above, the difference in the groundwater recharge within the Major Groundwater Basin and the diversification of hydrogeochemical processes are the major factors controlling the chemical composition of water. Generally, the water chemistry is controlled by natural processes (dissolution or precipitation of minerals, sulphate reduction), with an exception of the shallowest areas in Warsaw, where anthropogenic influence can be seen.