

Zmienność składu chemicznego wód podziemnych zlewni Ścinawki (Sudety Środkowe)

Linda Chudzik¹, Tomasz Kotowski²

Variation of groundwater chemical composition within the Ścinawka River catchment, Central Sudetes. *Prz. Geol.*, 65: 1251–1256.

Abstract. The Ścinawka River catchment is located in the middle part of the Sudetes, in the Polish-Czech border area. This multi-aquifer system, forming a fissured-porous medium for groundwater, is mostly drained through its hypergenic zone. The most common hydrochemical types are Ca–Mg–HCO₃ and Ca–HCO₃, some addition of sulphates may occur. No substantial depth-related differences in the concentrations of most of the analyzed ions have been found. The multi-aquifer system is relatively homogenous with respect to groundwater chemistry, which indicates occurrence of strong hydraulic contacts between the individual aquifers. The observed increased concentrations of some ions (U, Th, Li) may be an effect of groundwater intrusions from the deeper parts of the multi-aquifer system. Chemical composition of the groundwater is locally modified by ion exchange processes.

Keywords: chemical composition of groundwaters, factor analysis, ANOVA

Zlewnia Ścinawki (594 m²) znajduje się w Sudetach Środkowych i charakteryzuje się słabym rozpoznaniem warunków hydrogeologicznych. Głównym celem publikacji jest rozpoznanie zmienności składu chemicznego i procesów kształtujących chemizm wód w obszarze zlewni. Analizowano różnicowanie chemizmu między źródłami i wodami występującymi na większych głębokościach (ujmowanymi studniami wierconymi) w celu określenia jednorodności badanego systemu wodonośnego pod względem składu chemicznego. Jest to istotne z uwagi na ochronę wód podziemnych, ponieważ w płytszych partiach systemu wodonośnego są obserwowane wyraźnie podwyższone stężenia jonów pochodzenia antropogenicznego, a wody podziemne stanowią często jedyne źródło zaopatrzenia w wodę na tym terenie.

BUDOWA GEOLOGICZNA I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE OBSZARU BADAŃ

Obszar zlewni położony jest w obrębie kilku dużych jednostek geologiczno-strukturalnych. Największą z nich, będącą podłożem niemal całej doliny Ścinawki, stanowi niecka śródsudecka. Pozostałe jednostki to: blok sówiogórski, struktura bardzka i metamorfik kłodzki. Złożona budowa geologiczna implikuje skomplikowane warunki hydrogeologiczne. Czwartorzędowe piętro wodonośne występuje w detrytycznych osadach aluwialnych. W utworach górnej kredy i triasu występują szczelinowo-porowe piętra wodonośne. Brak izolacji pomiędzy utworami kredy a triasu stwarza dogodne warunki do pionowej cyrkulacji wód. Największe rozprzestrzenienie w zlewni Ścinawki ma permskie piętro wodonośne. Związane jest z utworami czerwonego spągowca oraz cechsztynu. W strefie aktywnej wymiany wód podziemnych wyróżniono dwa poziomy wodonośne (Wojtkowiak, 2002). Pierwszy, zwietrzelinowy poziom przypowierzchniowy charakteryzuje się wysoką wodonośnością. Wody tego poziomu znajdują się na głębokości od kilku do ok. 15 m p.p.t. Drugi poziom wodonośny

jest związany z obecnością szczelin i rozluźnień skalnych, znajdujących się w sąsiedztwie dyslokacji tektonicznych, gdzie obserwuje się znaczne dopływy wód. Utwory czerwonego spągowca charakteryzują się korzystnymi właściwościami hydrogeologicznymi. Poniżej strefy aktywnej wymiany wód rozpoznano głębszy poziom wód podziemnych, zawierający wody o podwyższonej mineralizacji. W cechsztyńskich, półprzepuszczalnych utworach wody podziemne tworzą piętro o znikomych zasobach (Grzegorzczak, 2002). Podobnymi warunkami hydrogeologicznymi charakteryzuje się piętro karbońskie. Większa wodonośność występuje tylko w strefach uskokuwanych połączonych hydraulicznie z permskim lub paleozoiczno-proterozoicznym piętrzem wodonośnym. Piętro paleozoiczno-proterozoiczne występuje w skałach metamorficznych bloku sówiogórskiego i metamorfiku kłodzkiego. Charakter użytkowy mają dwa poziomy wodonośne: górny, zwietrzelinowy i dolny – związany z krążeniem wody w głębszych systemach szczelin. Wychodnie ww. pięter hydrogeologicznych wraz z lokalizacją punktów badawczych i zarysem tektoniki przedstawiono na rycinie 1. Obszar badań należy traktować jako jeden zbiornik wód szczelinowo-porowych. Występujące w różnowiekowych osadach piętra i poziomy wodonośne pozostają ze sobą w więzi hydraulicznej. Przepływ wód w zależności od przepuszczalności skał może mieć zarówno charakter powolnego przesiąkania, jak i przepływu o podwyższonej prędkości w strefach uskokuwanych. O zasobach wód decyduje porowatość efektywna bloków skalnych. Zasilanie odbywa się infiltracyjnie poprzez spękania i strefy zluźnień tektonicznych, w piętrze karbońskim dopływ wód jest wymuszony dodatkowo na skutek drenażu górniczego.

CHEMIZM WÓD PODZIEMNYCH

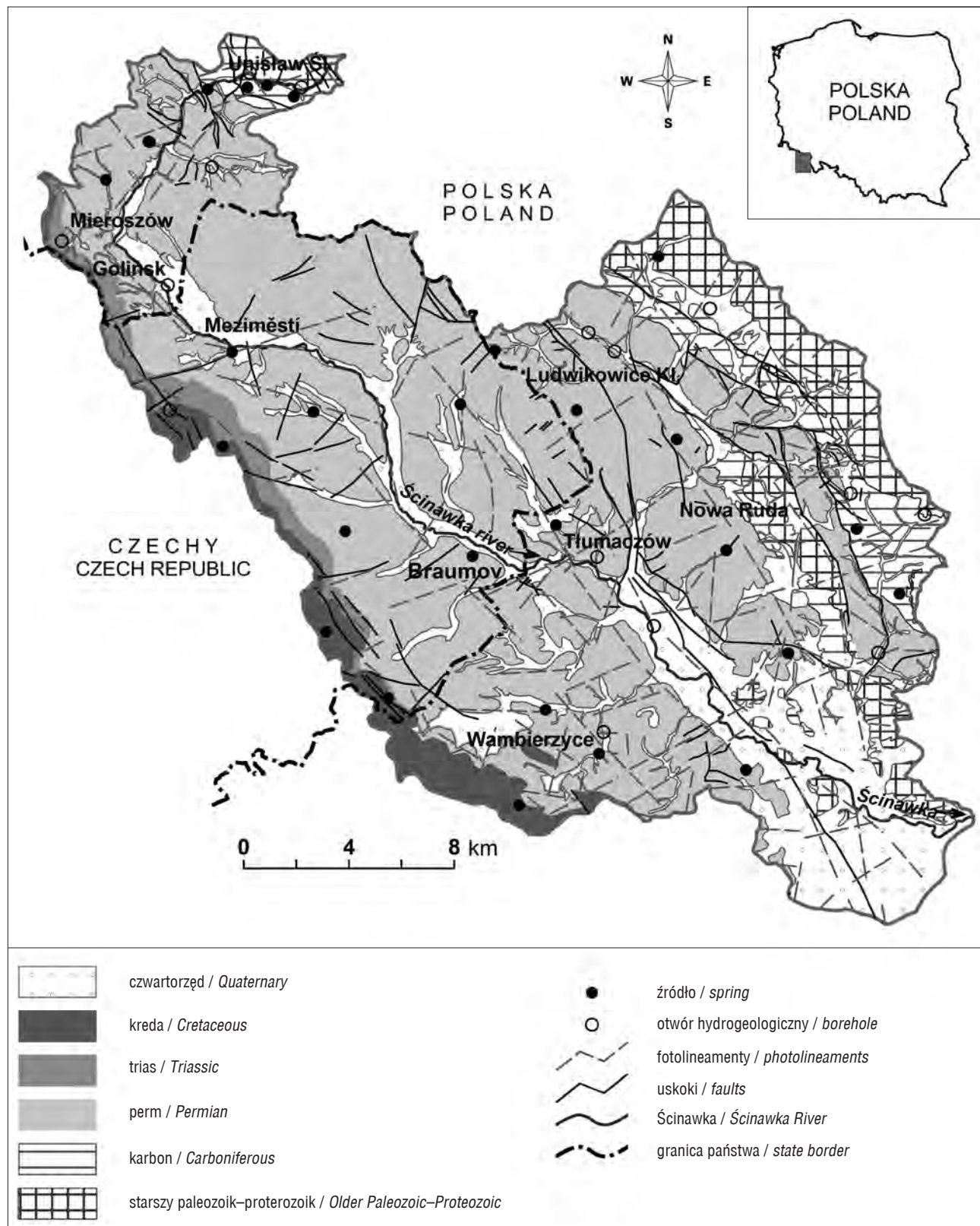
Dominujące typy hydrogeochemiczne wód podziemnych to: Ca–Mg–HCO₃ i Ca–HCO₃ niekiedy z dodatkowymi komponentami siarczanowymi (88%). Lokalnie wystę-

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, al. Jaworowa 19, 53-122 Wrocław; linda.chudzik@pgi.gov.pl.

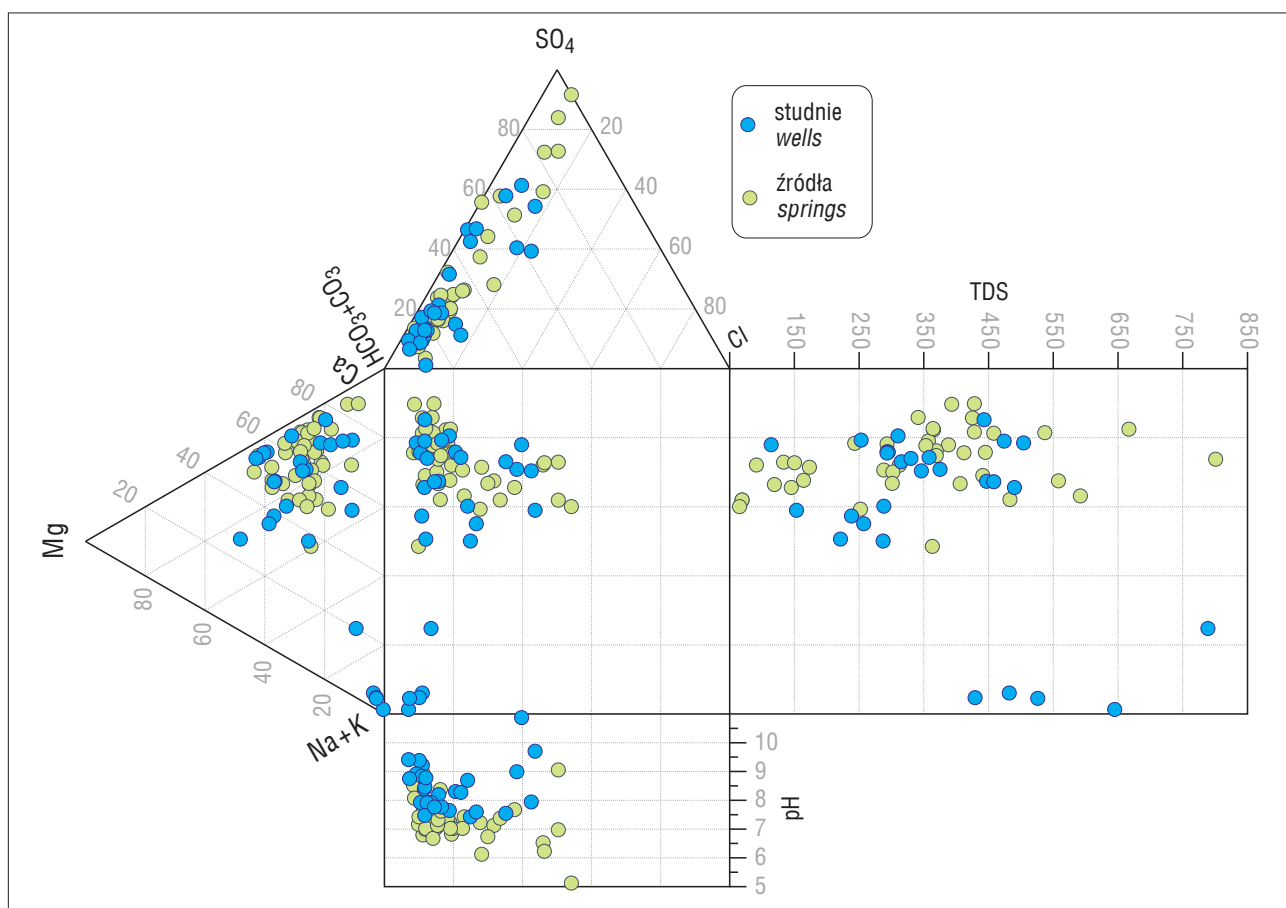
² Katedra Inżynierii Sanitarnej i Gospodarki Wodnej, Uniwersytet Rolniczy, al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków; kotowski.tomasz@gmail.com.

pują wody typu Na–HCO₃ lub zbliżone (12%). Zmienność stężeń głównych jonów przedstawiono na diagramie Durova (ryc. 2). Niekiedy z uwagi na wysokie pH (>8) stężenia jonów HCO₃⁻ są niskie, natomiast w znaczących stężeniach występują jony CO₃²⁻. Wysokie stężenia jonów SO₄²⁻ w źródłach są związane najprawdopodobniej z antropopresją,

natomiast wysokie zawartości tych jonów w wodach pochodzących ze studni (tab. 1) mogą być także rezultatem ascencji wód z głębszego podłoża. W rejonie Unisławia Śląskiego już na głębokości 100 m pojawiają się wody wzbogacone w jony SO₄²⁻ (ok. 200 mg/dm³), natomiast na głębokościach 150–200 m stężenia jonów SO₄²⁻ osiągają



Ryc. 1. Mapa geotektoniczna zlewni Ścinawki z lokalizacją punktów badawczych
Fig. 1. The geotectonic map of the Ścinawka catchment, including sampling sites



Ryc. 2. Skład chemiczny badanych wód podziemnych na diagramie Durova
Fig. 2. Chemical composition of investigated groundwater in Durov diagram

wartości rzędu 600–1100 mg/dm³. Jako źródło tych jonów wskazywane jest rozpuszczanie gipsu (Dobrzyński, 2007).

W niektórych studniach występują wysokie stężenia jonów uranu (rzędu 0,003–0,071 mg/dm³) oraz jonów toru (rzędu 0,001–0,026 mg/dm³). W przypadku jonów uranu obserwowany zakres aktywności (0,1–2,7 Bq/dm³) jest wysoki, jednak nie przekracza dopuszczalnych norm dla wód pitnych, które wynoszą 3 i 2,8 Bq/dm³ odpowiednio dla izotopów ²³⁸U i ²³⁴U (Rozporządzenie, 2015). Należy zauważyć, że występują bardziej restrykcyjne zalecenia, przykładowo Weiner (2008) podaje 1 Bq/dm³ jako maksymalną dopuszczalną aktywność jonów uranu w wodzie pitnej. Podwyższone stężenia jonów uranu i toru są pochodną lokalnej mineralizacji uranowej. Zawartość uranu w skałach na głębokościach ok. 340 m (Ludwikowice Kł.) sięga do 350 mg/kg (Miecznik, 1983). Występują także wody z podwyższoną zawartością jonów Li⁺ (0,02–0,2 mg/dm³), przy średniej zawartości jonów Li⁺ w wodzie morskiej rzędu 0,17 mg/dm³ (Hem, 1989). Powyższe obserwacje wskazują na możliwy ascensyjny dopływ wód z głębszych partii systemu wodonośnego. Dla źródeł obserwowane są wyraźnie podwyższone stężenia jonów NO₃⁻ (średnio 13 mg/dm³, max. 40 mg/dm³). Niekiedy podwyższone stężenia jonów NO₃⁻ (kilkanaście mg/dm³) występuje także w studniach.

REZULTATY BADAŃ

Baza danych obejmuje 70 wyników analiz fizykochemicznych pochodzących ze studni wierconych (n = 27)

reprezentujących głębsze systemy krążenia wód podziemnych oraz pochodzących ze źródeł (n = 43) charakteryzujących płytsze systemy krążenia. Głębokości studni zmieniają się w zakresie od 55 do ponad 400 m. Analizy wód dla studni wykonano głównie w latach 2012–2015, dla źródeł w latach 1989–2012. Nieliczne analizy w obu grupach wykonywano także wcześniej. Baza danych obejmuje następujące parametry: pH, TDS, HCO₃⁻+CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Fe_{og} i Mn²⁺ (ryc. 3).

Zakres 16–84 percentyli odpowiada zakresowi ±1 s, który często jest przyjmowany jako zakres tła hydrogeochemicznego dla wód podziemnych w strefie hipergeniczej. Podstawowe statystyki opisowe analizowanych parametrów przedstawiono w tabeli 1.

W celu określenia, czy głębokość drenowanego poziomu wodonośnego (studnia/źródło) ma wpływ na zmienność analizowanych jonów zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Do analizy wybrano te parametry, które charakteryzuje rozkład normalny i jednorodna wariancja. Są to: pH, TDS, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Fe_{og} i Mn²⁺. Jako zmienne niezależne (grupujące) przyjęto pochodzenie wody podziemnej: studnia lub źródło. Wyniki wskazujące na istotną statystycznie zmienność parametrów w zależności od pochodzenia wody zestawiono w tabeli 2. Pozostałe parametry nie wykazują istotnej zmienności.

Korzystając z zależności (1) obliczono ω², czyli estymator wariancji zmiennej zależnej wyjaśnionej przez zmienną niezależną w całej populacji danych. Estymator ω² wskazuje, jaki procent wariancji parametrów jest związany z pochodzeniem wód podziemnych.

Tab. 1. Podstawowe parametry statystyki opisowej
Table 1. Basic parameters of descriptive statistics

Zmienna Variable	Średnia Mean		Mediana Median		Minimalna Min		Maksymalna Max		Percentyl 16 Percentile 16		Percentyl 84 Percentile 84		Skośność Skewness		Kurtosis Kurtosis	
	studnie wells	źródła springs	studnie wells	źródła springs	studnie wells	źródła springs	studnie wells	źródła springs	studnie wells	źródła springs	studnie wells	źródła springs	studnie wells	źródła springs	studnie wells	źródła springs
pH	8,4	7,3	8,3	7,2	7,4	5,1	10,8	9,01	7,6	6,8	9,2	7,7	1,1	0,004	1,5	2,4
TDS	376	339	347	361	115	66	790	802	254	146	491	459	0,8	0,3	1,2	0,5
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	213	193	210	223	15,4	n.w.	561	369	102	31	331	305	0,9	-0,4	2,0	-1,1
SO ₄ ²⁻	50,7	44,2	37,8	36,7	1,4	9,2	120	146	21,3	24,1	89,5	60	0,7	1,9	-0,7	6,2
Cl ⁻	12,1	11,6	10,3	9,4	1,4	0,4	39	68,8	6	3,7	17	16,5	1,8	3,6	3,6	17,3
NO ₃ ⁻	6,0	12,8	4,8	11,5	0,01	n.w.	19,9	40,6	0,1	0,9	11,2	24	0,9	0,8	0,4	-0,4
Ca ²⁺	42,8	55,9	48,1	62,4	1,4	5,1	84,8	123,4	15,3	20,8	69,8	82,8	-0,1	0,04	-0,9	-0,6
Mg ²⁺	13,4	14,3	13,7	14,7	0,3	1,7	25,8	31,3	2,7	5,8	23,2	22,9	-0,1	0,1	-0,9	-0,8
Na ⁺	38,4	11,8	16,5	6,7	3,1	1,8	188	52,5	4,5	3,6	118,9	20,5	1,8	2,1	2,1	3,8
K ⁺	2,2	2,9	1,6	2,0	1	0,4	7	13	1,2	1,0	3,7	5,3	1,8	1,9	3,1	5,3
Fe _{og}	0,5	1,7	0,02	0,05	0,01	0,01	7,5	22,9	0,01	0,01	0,3	1,1	4,0	3,5	16,8	11,7
Mn ²⁺	0,06	0,3	0,004	0,02	0,001	0,001	0,4	4,6	0,001	0,001	0,1	0,4	2,5	3,9	5,6	16,4

n.w. – nie wykryto (<LOD) / not found (<LOD)

$$\omega^2 = \frac{SS_{effect} - df_{effect}(MS_{error})}{MS_{error} + SS_{total}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: SS_{effect} – suma kwadratów związana z danym efektem, df_{effect} – stopnie swobody związane z danym efektem, MS_{error} – średni kwadrat błędu i SS_{total} – całkowita suma kwadratów.

Wartości ω^2 wynoszą: 35,6, 11,4 i 6,9% odpowiednio dla pH, Na⁺ i NO₃⁻. Wskazuje to, że pomimo istotnych statystycznie wyników, tylko niewielka część wariacji analizowanych parametrów jest związana bezpośrednio z pochodzeniem wód podziemnych.

Analizując wspólnie uzyskane wyniki, stwierdzono, że dla większości parametrów nie występuje istotne zróżnicowanie zmienności ich stężeń w zależności od pochodzenia wód podziemnych. Zróżnicowanie zmienności dotyczy natomiast jonów Na⁺, NO₃⁻ oraz pH, co wskazuje na występowanie lokalnych procesów warunkujących stężenia/wartości

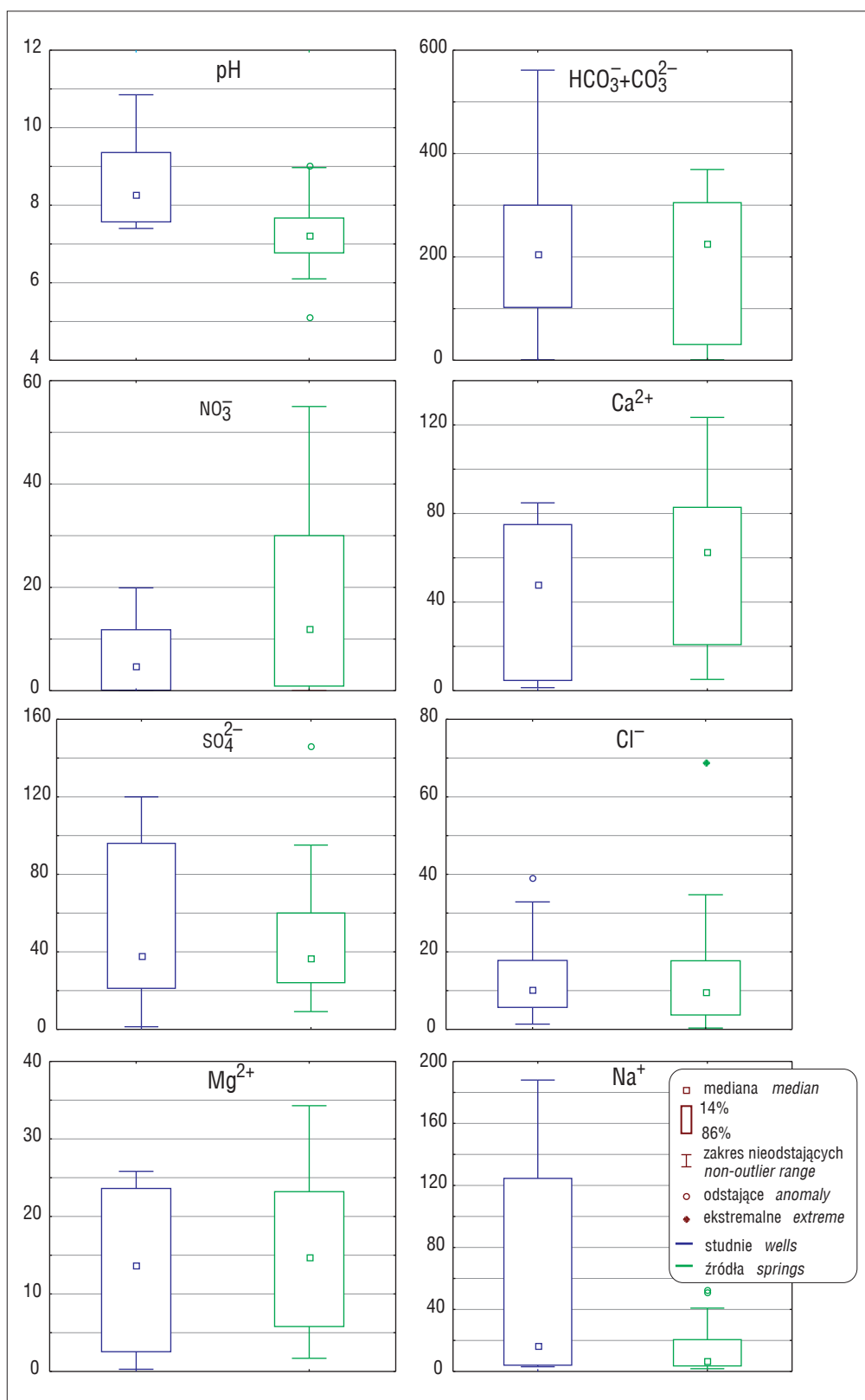
tych parametrów. Wskazuje to, że system wodonośny jest w znacznej mierze jednorodny pod względem chemizmu wód. Umożliwia to zastosowanie wielowymiarowych metod statystycznych, pozwalających na wykrywanie struktury zmienności danych. W celu wyodrębnienia procesów formowania składu chemicznego zastosowano analizę czynnikową (FA). Do analizy użyto 70 przypadków dla 11 zmiennych, dla których zastosowano standaryzację typu Z (tab. 3).

Kryterium wyodrębniania czynników (F1, F2 i F3) było przekroczenie przez współrzędne czynnikowe wartości 0,6 i/lub -0,6. Znaki wartości współczynników wskazują na kierunek liniowego związku pomiędzy czynnikiem, a analizowanymi parametrami. Podobnie jak w analizie wariacji, czynniki F1, F2 i F3 tylko w pewnej części opisują zmienność wartości parametrów w poszczególnych czynnikach (odpowiednio 34,95, 19,36 i 15,29%).

W czynniku F1 nakładają się na siebie dwa procesy. Podstawowym zjawiskiem jest rozpuszczanie matrycy skalnej, głównie węglanów. Rezultatem jest wzbogacanie

Tab. 2. Rezultaty jednoczynnikowej analizy ANOVA
Table 2. Results of the one-way ANOVA analysis

Zmienna Variable	Efekt Effect	df	SS	MS	F	p
pH	wyraz wolny / <i>intercept</i>	1	339	339	25512	0,00E+00
	pochodzenie wody / <i>origin of groundwater</i>	1	0,5	0,5	39,6	2,58E-08
	błąd / <i>error</i>	68	0,9	0,01		
	ogół / <i>total</i>	69	1,4			
Na ⁺	wyraz wolny / <i>intercept</i>	1	184	184	815	0,00E+00
	pochodzenie wody / <i>origin of groundwater</i>	1	2,3	2,3	10,0	2,33E-03
	błąd / <i>error</i>	68	15,4	0,2		
	ogół / <i>total</i>	69	17,6			
NO ₃ ⁻	wyraz wolny / <i>intercept</i>	1	381	381	59	7,89E-11
	pochodzenie wody / <i>origin of groundwater</i>	1	39,8	39,8	6,2	1,53E-02
	błąd / <i>error</i>	68	438	6,4		
	ogół / <i>total</i>	69	477			



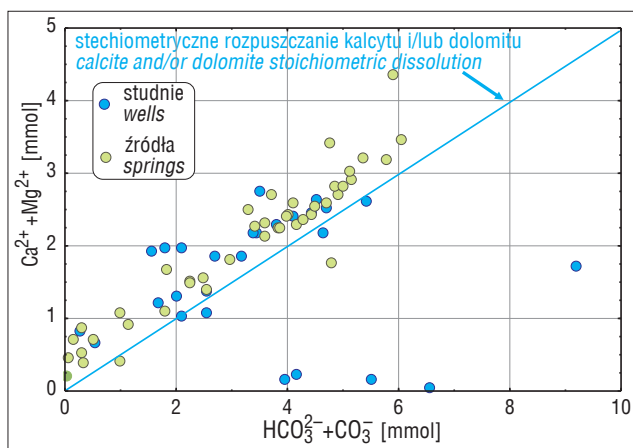
Ryc. 3. Zmienność analizowanych parametrów
 Fig. 3. Variability of analyzed parameters

wód podziemnych w główne jony (Ca^{2+} , Mg^{2+} i $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) oraz ogólny wzrost TDS. Porównanie stężeń tych jonów w odniesieniu do krzywej rozpuszczania kalcytu i/lub dolomitu (ryc. 4) wskazuje, że oprócz rozpuszczania minerałów występują inne procesy kontrolujące stężenia tych jonów.

Zmienność stężenia jonów $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ może być częściowo związana z sezonowym zróżnicowaniem wielkości infiltracji. W obszarze badań widoczny jest wpływ cyklu hydrologicznego na zasilanie wód podziemnych. Płytsze poziomy wodonośne charakteryzuje bardzo szybka i bezpośrednia reakcja na opady atmosferyczne. W przypadku

Tab. 3. Wartości ładunków czynnikowych dla badanych wód podziemnych**Table 3.** Factor loadings for investigated groundwater

Zmienna Variable	Czynnik F1 Factor F1	Czynnik F2 Factor F2	Czynnik F3 Factor F3
pH	-0,06	-0,31	0,73
TDS	0,81	0,07	0,46
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	0,80	0,07	0,39
SO ₄ ²⁻	0,32	0,41	0,05
Cl ⁻	0,74	-0,01	0,27
NO ₃ ⁻	0,29	-0,63	-0,43
Ca ²⁺	0,85	0,10	-0,22
Mg ²⁺	0,79	0,04	-0,25
Na ⁺	0,36	0,27	0,76
Fe _{og}	0,13	0,90	-0,02
Mn ²⁺	0,01	0,83	-0,20

**Rys. 4.** Zmienność stężeń głównych jonów w odniesieniu do krzywej rozpuszczania węglanów**Fig. 4.** Variability of the major ions against the carbonate dissolution line

poziomów artezyjskich, zależności wielkości opadu i ciśnienia mają charakter złożony i występują w dłuższym, wielomiesięcznym interwale czasowym (Korwin-Piotrowska, 2014). Czynnikiem warunkującym stężenia głównych jonów może być też proces dedolomityzacji (Dobrzyński, 2007). Drugim procesem w czynniku F1 może być przesiąkanie wód zanieczyszczonych antropogenicznie dostarczających znaczne ilości jonów Cl⁻. Występująca w czynniku F2 odwrotnie proporcjonalna korelacja jonów NO₃⁻ z jonami Fe na różnym stopniu utlenienia i Mn²⁺ odzwierciedla zapewne wpływ przemian biochemicznych związków azotu (w tym jonów NO₃⁻) na zmienność wartości potencjału redox, który warunkuje stężenia jonów Fe²⁺, Fe_{og} i Mn²⁺.

Widoczna w czynniku F3 wprost proporcjonalna korelacja pH i jonów Na wskazuje na pośrednie oddziaływanie wymiany jonowej na równowagę węglanową i będące pochodną tych zmian zróżnicowanie pH. Podwyższone stężenia jonów Na są najprawdopodobniej związane z wymianą jonową, w której mogą uczestniczyć jony Ca²⁺, Mg²⁺ oraz Na⁺ i K⁺. Ogólnie wody o niskiej zawartości jonów Ca²⁺ i typie Na-HCO₃ lub zbliżonym charakteryzują się wyraźnie podwyższoną wartością pH.

PODSUMOWANIE

W obszarze zlewni Ścinawki nie stwierdzono znaczącego zróżnicowania zmienności stężeń większości analizowanych parametrów. W głębszych partiach systemu wodonośnego są zauważalne wyższe stężenia głównych jonów, jednakże średnie różnice pomiędzy stężeniami w wodach występującymi płytko i głęboko zazwyczaj nie przekraczają 20%. Wskazuje to, że skład chemiczny wód podziemnych jest w głównej mierze kształtowany podczas infiltracji i przesiąkania w płytszych częściach systemu wodonośnego. Wyraźniejsze różnice pomiędzy chemizmem wód płytkich i głębszych części systemu wodonośnego dotyczą stężeń jonów Na⁺, NO₃⁻ oraz pH, co jest warunkowane lokalnymi procesami geochemicznymi. Głównymi procesami formującymi skład chemiczny wód są rozpuszczanie minerałów i równowaga węglanowa. Istotne znaczenie mogą mieć także czynniki hydrodynamiczne związane ze zmiennością zasilania wód podziemnych w tym rejonie. Lokalnie skład chemiczny wód głębszych części systemu wodonośnego jest modyfikowany na skutek wymiany jonowej, czy ascencji wód z głębszego podłoża. W przypadku płytszych jego partii istotnym czynnikiem może być dopływ wód zanieczyszczonych antropogenicznie. Badany system wodonośny jest w znacznej mierze jednorodny pod względem chemizmu wód podziemnych, co wskazuje na silną więź hydrauliczną pomiędzy jego różnymi partiami. Wiąż ta jest w znacznej mierze związana z systemami szczelin w strefach uskokowych. Spostrzeżenie o silnej więzi hydraulicznej potwierdza fakt obecności jonów charakterystycznych w badanym obszarze dla głębszych części systemu wodonośnego, przy równoczesnym występowaniu jonów pochodzenia antropogenicznego.

Autorzy pragną podziękować recenzentowi prof. Józefowi Górskiemu za przeprowadzenie wnikliwej recenzji pracy. Prace badawcze zrealizowano w ramach projektu nr 2011/01/N/ST10/07022 finansowanego przez NCN oraz projektu 61.8100.10101.01.0 finansowanego ze środków statutowych PIG-PIB.

LITERATURA

- DOBRYŃSKI D. 2007 – Chemical diversity of groundwater in the Carboniferous–Permian aquifer in the Unisław Śląski – Sokołowsko area (the Sudetes, Poland); a geochemical modelling approach. *Acta Geol. Pol.*, 57: 97–112.
- GRZEGORCZYK K. 2002 – Mapa Hydrogeologiczna Polski, 1 : 50 000, ark. Uniemyśl. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- HEM J.D. 1989 – Study and interpretation of the characteristic of natural water. US Geol. Survey, Water Supply Paper: 2254.
- KORWIN-PIOTROWSKA A. i in 2014 – Monitoring wód podziemnych w strefie granicznej Sudetów w latach 2005–2012. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- MIECZNIK J. 1983 – Wyniki badań geologiczno-poszukiwawczych mineralizacji uranowej w utworach gónokarbońskich rejonu Głuszyca–Nowa Ruda (depresja śródsudecka). Województwo wałbrzyskie. *Nar. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa (niepubl.).
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz.U.* z 2015 r. poz. 1989.
- WEINER E.R. 2008 – Applications of the Environmental Aquatic Chemistry. A Practical Guide. CRC Press. Boca Raton.
- WOJTKOWIAK A. 2000 – Mapa Hydrogeologiczna Polski, 1 : 50 000, ark. Wałbrzych. PIG, Warszawa.