

Zróźnicowanie składu chemicznego wód w strefie wahań zwierciadła wody na przykładzie poligonu Kampinos

Porowska Dorota*



Chemical differentiation of water within groundwater table fluctuation area: Kampinos research field case study (Central Poland). Prz. Geol., 55: 71–78.

S u m m a r y. Researches were conducted within experimental field Kampinos located within the protected zone surrounding Kampinos National Park but is considered to be the example of the anthropogenic impact on the quality of the groundwater. Hydrogeological investigations in these experimental field found the mean groundwater table at depth of 1.43 m. Shallow groundwater table and local high permeability of sediments caused fast infiltration of rainwater into the aquifer. The calculation estimated that the infiltration time are within the range of a few days. The contact time between the water and sediments is short; for this reason high concentrations of soluble ions in analysed groundwater are released probably not only by the weathering of aluminosilicates and carbonates in the sediments, aerobic decay of organic matter but mainly by impact of agricultural and traffic pollutants. Important trends were observed in this shallow groundwater. Analytical data indicates that chemical composition of the water in zone of the groundwater table fluctuation differs from that of the percolation water and groundwater. Only the magnesium concentration in the groundwater is roughly constant, whereas other ions concentrations vary widely. The SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Na^+ contents and $rHCO_3/CO_2$ in this zone are similar to waters from the aeration zone, and the HCO_3^- , Ca^{2+} , K^+ , total CO_2 , aggressive CO_2 contents, are similar to waters from the saturation zone. For this reason chemical composition of water in zone of the groundwater table fluctuation will be considered separately.

tant trends were observed in this shallow groundwater. Analytical data indicates that chemical composition of the water in zone of the groundwater table fluctuation differs from that of the percolation water and groundwater. Only the magnesium concentration in the groundwater is roughly constant, whereas other ions concentrations vary widely. The SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Na^+ contents and $rHCO_3/CO_2$ in this zone are similar to waters from the aeration zone, and the HCO_3^- , Ca^{2+} , K^+ , total CO_2 , aggressive CO_2 contents, are similar to waters from the saturation zone. For this reason chemical composition of water in zone of the groundwater table fluctuation will be considered separately.

Key words: groundwater table fluctuation, groundwater, percolation water, chemical composition of water

Uśrednianie wyników prowadzi do zatarcia ekstremalnych wartości, jednak przy dysponowaniu dużą liczbą danych jest to konieczne, aby zauważyć i scharakteryzować pewne prawidłowości. Ważne jest natomiast, aby uśrednione wartości były charakterystyczne dla populacji danych opisujących podejmowaną problematykę. W analizowanym przykładzie, po weryfikacji wyników na podstawie metod zalecanych do kontroli jakości danych w monitoringu wód podziemnych (Szczepańska & Kmiecik, 1998), było konieczne wyodrębnienie strefy wahań zwierciadła wody, ponieważ ujęte tam wody nie wykazywały jednoznacznej analogii z wodami występującymi w sąsiadujących strefach. Z terenowo-laboratoryjnej analizy wód w profilu pionowym wynikało, że pod względem pewnych cech fizykochemicznych (np. zawartości siarczanów, wartości wskaźnika $rHCO_3/CO_2$) wody ujmowane w strefie wahań zwierciadła wykazywały podobieństwo do wód przesiąkowych, pod względem innych cech natomiast (np. zawartości wodorowęglanów, wskaźnika stabilności wód) były bardziej zbliżone do wód gruntowych. Podana charakterystyka została przedstawiona zatem w podziale na wody przesiąkowe w strefie aeracji, wody w strefie wahań zwierciadła i wody gruntowe w strefie saturacji. Z uwagi na fakt, że analizowane są wody płytkiego krążenia, za celowe uznano rozszerzenie badań o zasilające je wody opadowe.

Przyrodnicza charakterystyka poligonu badawczego

Poligon badawczy został zlokalizowany w miejscowości Kampinos, oddalonej o ok. 40 km na zachód od Warszawy, w kierunku Sochaczewa (ryc. 1). Znajduje się on w zasięgu otuliny Kampinoskiego Parku Narodowego, jednak ze względu na urodzajne gleby (brunatne i czarne ziemie) teren wokół poligonu badawczego jest użytkowa-

ny rolniczo (grunty rolne z uprawą zbóż oraz łąki), co lokalnie wpływa na obniżenie jakości wód gruntowych. Dodatkowo degradację środowiska w rejonie badań powoduje bliskie (ok. 100 m) sąsiedztwo trasy samochodowej Warszawa–Sochaczew.

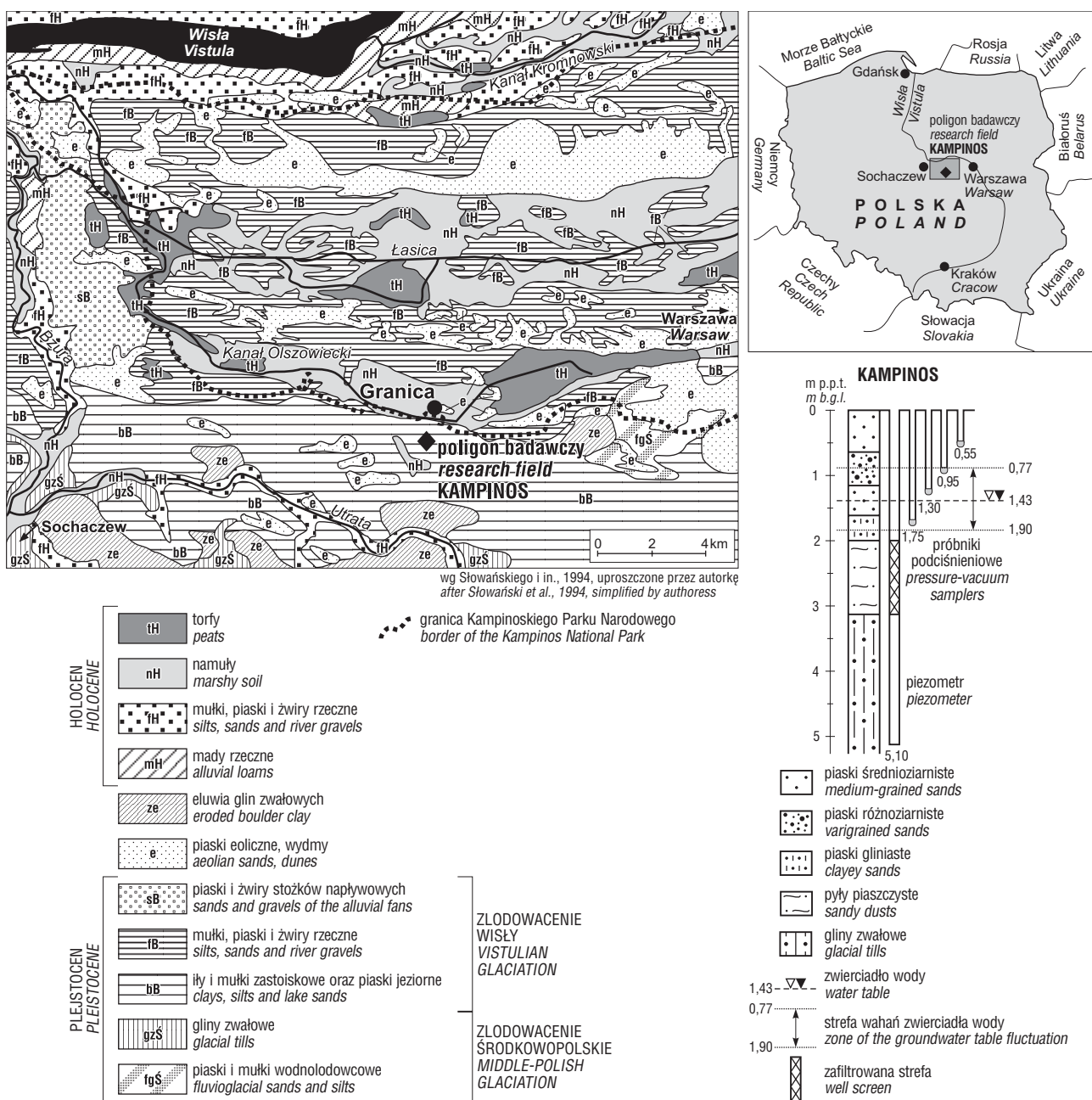
Obszar poziomu błońskiego, który stanowią łąki i mułki zastoiskowe (Słowański i in., 1994), generalnie charakteryzuje się średnią i niską podatnością naturalną wód podziemnych na zanieczyszczenia (Krogulec, 2004). Jednak w miejscu prowadzenia badań (poligon Kampinos), w obrębie poziomu błońskiego lokalnie występują osady piaszczyste i pylaste, dlatego czynniki antropogeniczne znajdują bezpośrednio odzwierciedlenie w składzie fizykochemicznym wód gruntowych. Świadczą o tym m.in. znacznie odbiegające od wartości tła koncentracje głównych jonów oraz wysoka mineralizacja wód. Szybkiej migracji zanieczyszczeń z powierzchni terenu do wód gruntowych sprzyja również płytkie występowanie wód podziemnych. Na poligonie Kampinos średni stan zwierciadła wód gruntowych w okresie badawczym 1999–2001 kształtował się na głębokości 1,43 m, przy amplitudzie ok. 1,13 m (od wartości 0,77 do 1,90 m). Są to wysokie wartości w porównaniu z innymi analizowanymi poligonami spoza poziomu błońskiego (Pożary, Granica), gdzie amplitudy oscylowały wokół 0,7 m (Porowska, 2004). Jednak z dłuższego ciągu obserwacji, obejmującego okres pięciu lat 1998–2002 wynika, że płytkie występowanie zwierciadła wody (średnio na głębokości 1,94–3,18 m) oraz wysokie amplitudy (od 0,90 do 1,34 m) są charakterystyczne dla poziomu błońskiego (Krogulec, 2004). W przypadku poligonu Kampinos, nie dysponując pomiarami w skali wielolecia, można tylko na podstawie 5-letnich obserwacji w obrębie całego poziomu błońskiego założyć, że analizowany okres dwu lat nie odbiegał zasadniczo od wieloletniej dynamiki zmian. Wpływ na tak wysokie wahania zwierciadła wody w rejonie Kampinoskiego Parku Narodowego, oprócz warunków hydrogeologicznych, mają również scharakteryzowane poniżej warunki klimatyczne.

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; dorotap@uw.edu.pl

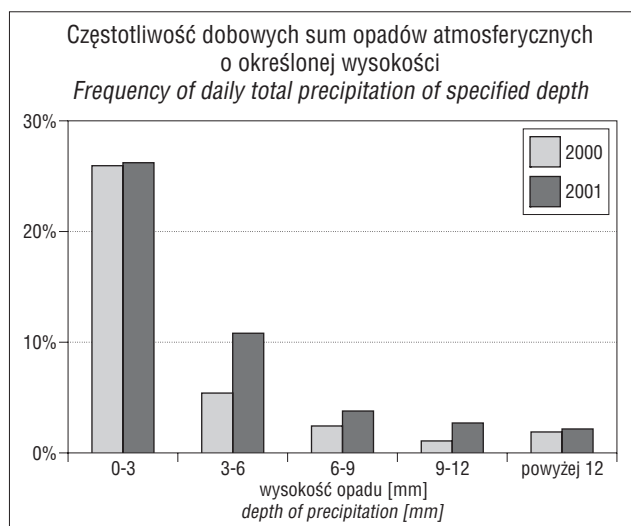
Poligon badawczy Kampinos znajduje się w obrębie regionu klimatycznego wielkopolsko-mazowieckiego, który charakteryzuje się średnią roczną temperaturą powietrza 7,5–8,0°C oraz wysokością opadów atmosferycznych rzędu 500–550 mm/rok (Stachy, 1987). Z danych klimatycznych uzyskanych z najbliższej zlokalizowanej stacji meteorologicznej w Granicy wynika, że średnia roczna temperatura powietrza w okresie badawczym odbiegała od wartości charakteryzującej region wielkopolsko-mazowiecki i w roku hydrologicznym 2000 wyniosła 9,4°C, natomiast w 2001 r. osiągnęła wartość 9,2°C. Wysokość opadów atmosferycznych różniła się pomiędzy poszczególnymi latami okresu badawczego jak również w odniesieniu do danych z całego regionu. W 2000 r. odnotowano wartość 406 mm, w 2001 r. zaś 604 mm. Średnia wartość zasilania infiltracyjnego w obrębie poziomu błońskiego w okresie 1998–2002 została oceniona przez Krogulec

(2004) na 67,5 mm/rok. Jest to wartość pośrednia pomiędzy zasilaniem infiltracyjnym w położonych dalej na północ pasach wydmowych i pasach bagiennych, gdzie zasilanie infiltracyjne wynosi odpowiednio: 152,7 i 44,1 mm/rok. Badania Sikorskiej-Maykowskiej (1991) wykazały, że przy dobowych opadach niższych niż 3 mm, parowanie przeważa nad infiltracją. Z rozkładu częstotliwości dobowych sum opadów atmosferycznych o określonej wysokości wynika, że bez względu na różnice w wysokości opadów w poszczególnych latach, najczęściej dominowały opady do 3 mm — stanowiły ok. 25% ogólnej liczby dni z opadem w ciągu roku (ryc. 2), co po uwzględnieniu parowania wskazuje na znikomą infiltrację.

Potwierdzeniem, że tylko opady o największej wysokości zasilają warstwę wodonośną jest obserwacja reakcji zwierciadła wód gruntowych na zjawiska opadowe (ryc. 3). Najwyraźniej można to zaobserwować, gdy po



Ryc. 1. Szkic geologiczny poligonu badawczego Kampinos
 Fig. 1. Geological setting of the Kampinos research field



Ryc. 2. Charakterystyka opadów atmosferycznych
Fig. 2. Characteristic of precipitation

wysokich opadach atmosferycznych w lipcu 2000 r., zwierciadło wody zareagowało podniesieniem po kilku dniach.

Obserwację tę potwierdzają również szacunkowe obliczenia czasu infiltracji wód opadowych do warstwy wodonośnej na podstawie wzoru Bindemana z modyfikacją Macioszczyka (1999). Do obliczeń przyjęto wartości współczynnika filtracji na podstawie literatury (Kadzikiewicz-Schoeneich i in., 2001). Zastosowana w obliczeniach wysokość opadu skutecznego w Granicy w okresie 3.III.2001–9.IV.2001 wynosiła 40,3 mm (12 dni z opadem), stąd średnia wartość infiltracji efektywnej w dniach z opadem $\omega = 3,36 \times 10^{-3}$ m/d. W rezultacie szacunkowa ocena czasu infiltracji wód opadowych do zwierciadła wód gruntowych, położonego na głębokości średnio 1,43 m, wyniosła ok. 7 dni. Ten stosunkowo krótki czas infiltracji wynika z płytkiego położenia zwierciadła wód gruntowych oraz lokalnie korzystnych parametrów filtracyjnych strefy aeracji, pomimo lokalizacji w obszarze osadów zastoiskowych.

Oszacowany czas infiltracji wód opadowych na poligonie Kampinos wykazywał duże analogie w porównaniu z innymi poligonami reprezentującymi obszar Kampinoskiego Parku Narodowego (Małeckie, 1998; Porowska, 2004). Pomimo, iż zwierciadło wód gruntowych na terenie parku było położone na różnych głębokościach (0,57–2,40

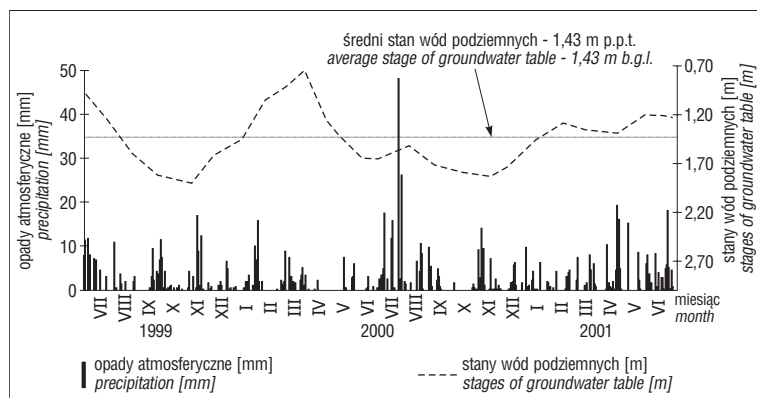
m), to czas infiltracji był zbliżony i wynosił od 5 do prawie 9 dni.

Metodyka badań

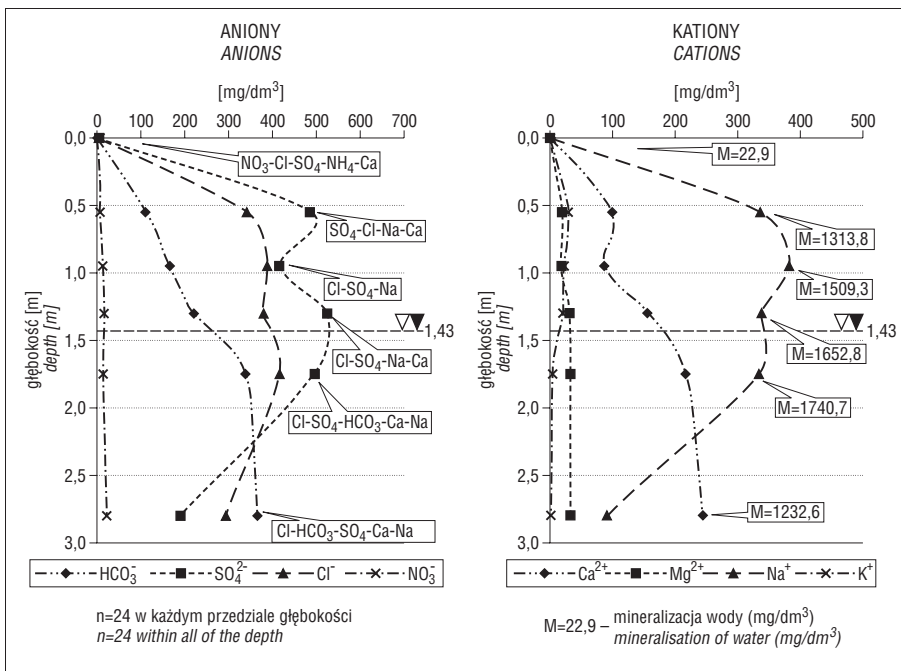
Badania terenowe i laboratoryjne były prowadzone z miesięczną częstotliwością w okresie od sierpnia 1999 do lipca 2001 r. Badania terenowe obejmowały pomiar głębokości występowania zwierciadła wody podziemnej oraz pobór wody i jej wstępne analizy. Próbkę wody w strefie aeracji i w strefie wahań zwierciadła pobierano z próbników podciśnieniowych PCV z ceramicznymi membranami (firmy Eijkelkamp) na głębokościach: 0,55, 0,95, 1,30, 1,75 m, wody w strefie saturacji natomiast były ujmowane na głębokości ok. 2,8 m z piezometru wykonanego z rur PCV. Kilukrotnie przepompowanie piezometru zapewniło pobór próbki z warstwy wodonośnej. W celu ograniczenia kontaktu próbki z otoczeniem, w przypadku wód gruntowych zastosowano komorę przepływową. Terenowe oznaczenia wykonywane natychmiast po poborze próbki obejmowały: 1) temperaturę wody (Polska Norma PN-77/C-04584), 2) odczyn (Polska Norma PN-90/C-04540/02), 3) potencjał utleniająco-redukcyjny (Weight & Sonderegger, 2000), 4) przewodność elektrolityczną właściwą (Polska Norma PN-77/C-04542), 5) zawartość tlenu (Polska Norma PN-72/C-04545/08) oraz 6) wolnego dwutlenku węgla (Polska Norma PN-74/C045547/01).

Poza dwutlenkiem węgla, pozostałe parametry zostały pomierzone za pomocą następującej aparatury terenowej: temperatura wody — czujnik temperatury wmontowany w elektrodę do pomiaru zawartości tlenu, 2) odczyn — pehametr CP-315_M (Elmetron), 3) potencjał utleniająco-redukcyjny — pehametr CP-315_M z elektrodą zespoloną: szklano-chlorosrebrową (Elmetron), 4) przewodność elektrolityczna właściwa — konduktometr CP-317 (Elmetron), 5) zawartość tlenu — wielofunkcyjny miernik typu 18.26 (Eijkelkamp) oraz dla porównania dodatkowo tlenomierz typu Oxi 197 (WTW). Zawartość wolnego dwutlenku węgla została oznaczona poprzez miareczkowanie próbki wody 0,05 n roztworem NaOH w obecności fenoltaleiny. W przypadku pomiaru potencjału utleniająco-redukcyjnego zastosowano korektę proponowaną przez Weighta i Sondereggera (2000), polegającą na dodaniu odpowiednich wartości (ok. 200 mV) do pomierzonego wyniku.

Podczas badań terenowych, zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami (Witczak & Adamczyk, 1994, 1995; Namieśnik i in., 2000; Weight & Sonderegger, 2000; Polska Norma PN-88/C-04632/04) pobrano próbki wody do oznaczeń laboratoryjnych. Obejmowały one każdorazowo badania zawartości kationów (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe_{og}) anionów (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) oraz agresywnego dwutlenku węgla. Próbkę do oznaczeń kationów filtrowano w terenie przy użyciu jednorazowych, sterylnych filtrów membranowych o średnicy porów 0,45 μm (Millipore), a następnie utrwalano kwasem azotowym i przekazywano do laboratorium Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Próbkę do oznaczeń anionów były filtrowane, do analizy agresywnego dwutlenku węgla natomiast nie były poddawane ani filtracji ani utrwalaniu, dlatego natychmiast po przetransportowaniu pró-



Ryc. 3. Stany zwierciadła wód podziemnych na tle opadów atmosferycznych
Fig. 3. Stages of groundwater table against the background of precipitation



Ryc. 4. Pionowe zróżnicowanie składu chemicznego wód na poligonie badawczym Kampinos
Fig. 4. Vertical variations of the chemical composition of water within the Kampinos research field

oraz metodę graficzną opartą na zależności pomiędzy zawartością wolnego i związanego dwutlenku węgla, ponieważ wody nie spełniały podstawowych kryteriów stosowalności tych metod (Hermanowicz i in., 1999). Oprócz tego, za pomocą programu PC WAT-4, obliczono wskaźniki nasycenia SI względem wybranych skał. Ze względu na zainteresowanie poszczególnymi formami dwutlenku węgla, analizę oparto na wskaźnikach SI względem minerałów węglanowych (kalcyt, aragonit, dolomit, magnezyt, syderyt, rodochrozyt, stroncjanit, wityryt). Z uwagi na fakt, że rozpatrywane są wody płytkiego krążenia zasilane infiltracyjnie, dodatkowo analizie poddano wody opadowe pochodzące z oddalonej o ok. 1,5 km stacji badawczej w Granicy (Kampinoski Park Narodowy) (ryc. 1). Analiza fizykochemiczna tych wód była analogiczna jak

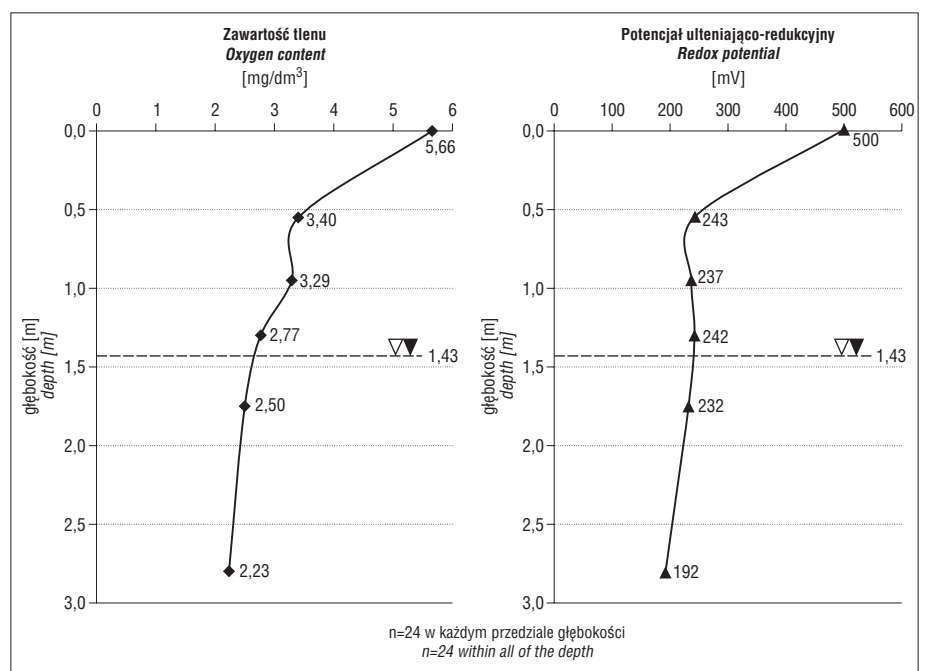
tek do laboratorium (w warunkach schłodzonych) wykonywano badania. W celu weryfikacji poprawności oznaczeń, dwukrotnie (w grudniu 2000 i lipcu 2001) zlecono wykonanie badań akredytowanemu Laboratorium Chemicznemu, działającemu przy Państwowym Instytucie Geologicznym w Warszawie. Zakres badań obejmował podstawowy skład jonowy wód, zawartość węgla organicznego, krzemionki oraz mikrośladników. Zastosowano następujące metody: chromatografia cieczowa (HPLC) do oznaczeń anionów (Br^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_3), metoda ICP-AES, spektrometr ICP z plazmą poziomą (PANORAMA) do badań wszystkich kationów (w tym i mikrośladników) oraz metoda spektrofotometryczna do badań wodorowęglanów i węgla organicznego. Uzyskane wyniki były porównywalne z oznaczeniami wykonanymi w laboratorium Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego.

Próbki wody do oznaczenia agresywnego CO_2 pobierano do butelek zawierających 3 g marmuru cz.d.a. firmy Merck, a następnie w laboratorium dokonywano oznaczenia analityczne. Zawartość agresywnego dwutlenku węgla była wykonywana przez autorkę metodą laboratoryjną (Witczak & Adamczyk, 1995; Polska Norma PN-74/C-04547/03), opierającą się na reakcji agresywnego dwutlenku węgla z marmurem. W tym przypadku pominięto metodę obliczeniową z zastosowaniem tablic Lehmana i Reussa

w przypadku wód podziemnych.

Wyniki badań i dyskusja

Analizie poddano wody przesiąkowe z trzech głębokości: 0,55, 0,95, 1,30 m (ryc. 1). Czwararty próbnik, umieszczony na głębokości 1,75 m obejmował strefę wahań zwierciadła wody, jednak z uwagi, że przez dłuższy czas dwuletniego okresu badawczego znajdował się on w obrębie warstwy wodonośnej, pobrane stąd próbki



Ryc. 5. Pionowe zróżnicowanie zawartości rozpuszczonego tlenu i potencjału utleniająco-redukcyjnego na poligonie badawczym Kampinos
Fig. 5. Vertical variations of the oxygen content and redox potential within the Kampinos research field

Tab. 1. Zawartość makroskładników w wodach opadowych i podziemnych

Table 1. Content of macroelements in rainwater and groundwater

Typ wody i głębokość opróbowania (m) Type of water and depth of sampling (m)	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
	mg/dm ³							
wody opadowe rain water	0,88	4,77	4,00	7,30	1,56	0,29	1,00	0,64
wody strefy aeracji water in the aeration zone	0,55	110,64	485,00	341,88	7,43	99,18	18,83	335,84
	0,95	165,73	415,29	387,54	12,80	86,75	18,28	382,09
	1,30	221,07	525,03	379,64	16,64	155,41	31,59	338,21
wody strefy wahań zwierciadła water in zone of the groundwater table fluctuation	1,75	338,21	496,00	415,96	13,88	216,45	32,71	333,81
wody strefy saturacji water in the saturation zone	2,80	365,80	190,79	293,98	22,40	244,36	32,66	90,80

należałyby zaliczyć do wód gruntowych. Jednak analiza składu chemicznego wód w profilu pionowym wykazała, że wody w strefie wahań zwierciadła różnią się w stosunku do wód strefy aeracji i saturacji, więc na tej podstawie wyodrębniono strefę wahań zwierciadła wody, którą przy pionowej charakterystyce wód rozpatrywano oddzielnie, nie wliczając ani do strefy aeracji ani do strefy saturacji. W nielicznych przypadkach, gdy próbki zainstalowane na głębokościach 1,30 i/lub 0,95 m znajdowały się w zasięgu warstwy wodonośnej, wyniki analiz były pomijane. Omawiana charakterystyka dotyczy strefy wahań zwierciadła wody wyznaczonego na podstawie pomiarów głębokości do zwierciadła wody w piezometrze, nie rozpatrując strefy wzniosu kapilarnego, który w tym przypadku, gdy profil gruntowy stanowią piaski różno- i średnioziarniste (ryc. 1) może osiągać nawet 0,35 m (Pazdro & Kozerski, 1990).

Zawartość makroskładników. Wody wszystkich analizowanych poziomów charakteryzują się wielojonowym typem wód. Są to głównie wody cztero- i pięciodonowe, w których typie hydrochemicznym w różnych proporcjach uczestniczą następujące jony: chlorki, siarczany, wodorowęglany, wapń i sód (ryc. 4). Odmiernym typem hydrochemicznym (NO₃-Cl-SO₄-NH₄-Ca), ze znacznym udziałem związków azotu charakteryzują się wody opadowe.

Z porównania zawartości poszczególnych jonów wynika, że w strefie aeracji dominują chlorki, siarczany, sód i

wapń, w strefie wahań poza wymienionymi, dodatkowo pojawia się jon wodorowęglanowy, a w wodach gruntowych, przy podobnym typie hydrochemicznym, wzrasta procentowy udział wodorowęglanów kosztem siarczanów.

Przeprowadzona analiza wykazała, że wody w dodatkowo wydzielonej strefie wahań zwierciadła charakteryzują się najwyższą mineralizacją w całym profilu pionowym. Wynosi ona 1740,7 mg/dm³ i znacznie przekracza zarówno mineralizację wód przesiąkowych (1313,8–1652,8 mg/dm³), jak i gruntowych (1232,6 mg/dm³). Wysoka mineralizacja wód w strefie wahań zwierciadła wody wynika z wyższych zawartości wodorowęglanów i wapnia, w porównaniu z wodami strefy aeracji, siarczanów i sodu natomiast w odniesieniu do wód strefy saturacji.

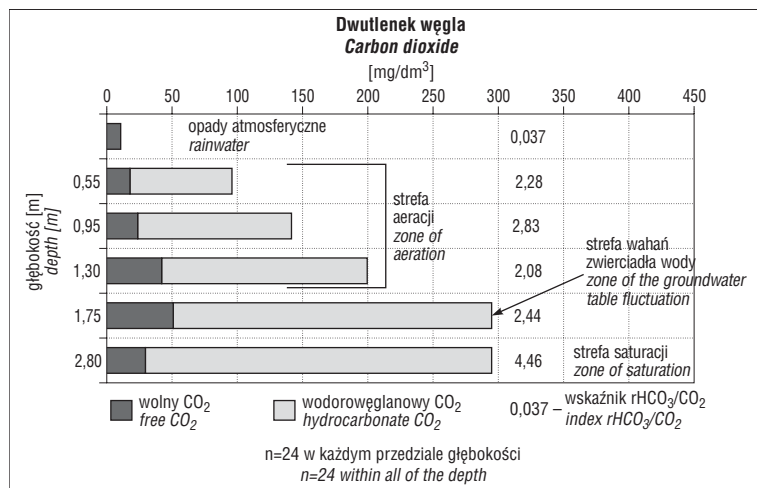
Analizując pionowy rozkład stężeń poszczególnych jonów kształtujących mineralizację wód jest zauważalny wzrost koncentracji poszczególnych jonów począwszy od najpłytszego próbniaka w strefie aeracji, aż po najgłębszy w strefie wahań zwierciadła. Poniżej strefy wahań, gdzie następuje dopływ lateralny, stopień mineralizacji wód ulega obniżeniu aż o ok. 30%.

Pomimo zróżnicowanych wartości, w rozkładzie wodorowęglanów i wapnia jest charakterystyczny konsekwentny wzrost zawartości wraz z głębokością. W przypadku pierwszego anionu, odnotowano wzrost wartości od 110,64 mg/dm³ w stropowej części strefy aeracji do 365,80 mg/dm³ w strefie saturacji, zróżnicowanie kationu natomiast kształtowało się odpowiednio od 99,18 mg/dm³ do 244,36 mg/dm³ (ryc. 4).

Analiza składu chemicznego wykazała, że wody w strefie wahań zwierciadła zawierają zbliżone ilości wodorowęglanów, wapnia i potasu jak wody gruntowe (tab. 1). Pod względem zawartości siarczanów, chlorków, azotanów i sodu natomiast wykazują podobieństwo do wód przesiąkowych.

Z modelowania hydrochemicznego wynika, że bez względu na głębokość opróbowania, w składzie jonowym wód, największy udział stanowią jony proste, podrzędnie tworzą się następujące specjacje: H₄SiO_{4(aq)}⁰, H₃BO_{3(aq)}⁰, CaSO_{4(aq)}⁰, CaHCO₃⁺, MgSO_{4(aq)}⁰, MgHCO₃⁺, NaSO₄⁻, NaHCO_{3(aq)}⁰, KSO₄⁻.

Poligon Kampinos jest zlokalizowany w zamieszkałym rejonie otuliny parku, stąd też wysokie koncentracje siarczanów, chlorków i

Ryc. 6. Pionowe zróżnicowanie poszczególnych form CO₂ na poligonie badawczym KampinosFig. 6. Vertical variations of the CO₂ species within the Kampinos research field

Tab. 2. Zakres tła wybranych jonów wód gruntowych z obszaru Kampinoskiego Parku Narodowego (Pilichowska-Kazimierska, 1989, 1991)

Table. 2. Background concentration of selected ions of groundwater within Kampinos National Park area (Pilichowska-Kazimierska, 1989, 1991)

Makroskładniki <i>macroelements</i>	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
mg/dm ³							
Zakres tła <i>background concentration</i>	20–180	10–160	6–70	10–90	3–17	2–60	2–40

sodu w wodach podziemnych należy wiązać z zanieczyszczeniami bytowo-gospodarczymi, rolniczymi i komunikacyjnymi. Podobny fakt stwierdziła Pilichowska-Kazimierska (1989, 1991), podczas badań wykonywanych w celu wyznaczenia zakresu tła hydrogeochemicznego wód podziemnych Kampinoskiego Parku Narodowego (na podstawie krzywych kumulacyjnych oraz histogramów częstotliwości; tab. 2).

Z obserwacji tej autorki wynika, że podwyższoną mineralizację wykazują głównie wody pobrane ze studni gospodarskich, co świadczy o lokalnym zasięgu zanieczyszczeń wód gruntowych.

Zawartość mikrośladników. Spośród wielu oznaczanych mikrośladników, większość występowała w ilościach poniżej dolnego zakresu pomiaru zastosowanych metod, co przedstawia tab. 3.

Pozostałe mikrośladniki również występowały w nieznacznych ilościach, a zwłaszcza: żelazo, mangan, bor, bar i cynk (tab. 4). Największe zróżnicowanie wykazywał stront, który maksymalną wartość (0,729 mg/dm³) osiągnął w spągowej części strefy aeracji. Krzemionka natomiast na tej głębokości wykazywała najniższe wartości spośród wszystkich analizowanych wód podziemnych.

Z rozkładu poszczególnych mikrośladników w profilu pionowym strefy aeracji nie wynika wyraźne podobieństwo chemizmu wód strefy wahań zwierciadła do chemizmu wód przesiąkowych lub do wód gruntowych.

Zawartość rozpuszczonych gazów. Spośród wielu gazów występujących w środowisku wód podziemnych analiza dotyczyła rozpuszczonego tlenu i dwutlenku węgla.

Tlen rozpuszczony w wodzie wykazywał tendencję spadku zawartości wraz z głębokością (ryc. 5). Największe różnice, ok. 2,5 mg/dm³, występowały pomiędzy wodami opadowymi i przesiąkowymi, natomiast pomiędzy wodami podziemnymi na poszczególnych głębokościach różnica ta była mniejsza i nie przekraczała 1 mg/dm³.

Podobny trend stwierdzono w przypadku potencjału utleniająco-redukcyjnego (ryc. 5). Wody opadowe charakteryzowały się warunkami utleniającymi o wartości Eh 500 mV, zaś w wodach podziemnych wszystkich stref stwier-

dzono ponad dwukrotnie niższe wartości, od ok. 243 mV w najpłytszym próbniku do 192 mV w piezometrze.

Wody podziemne wszystkich stref charakteryzowały się odczynem pH ok. 7, dwutlenek węgla więc występował jako rozpuszczony CO₂ (CO_{2aq}) i wodorowęglanowy CO₂ w formie jonu HCO₃⁻ (Fetter, 1994). Rozpuszczony CO₂ w literaturze jest również określan jako wolny CO₂ (*Słownik hydrogeologiczny*, 2002).

Wolny dwutlenek węgla wykazywał najniższe wartości (ok. 8,99 mg/dm³) w wodach opadowych, natomiast najwyższe (ok. 49,89 mg/dm³) w strefie wahań zwierciadła wody (ryc. 6). W wodach przesiąkowych i gruntowych średnia zawartość wolnego dwutlenku węgla kształtowała się na zbliżonym poziomie i średnio wynosiła ok. 25–30 mg/dm³. Zawartość wodorowęglanów przeliczona na dwutlenek węgla wykazała wielokrotną przewagę nad wolnym CO₂ w wodach podziemnych wszystkich analizowanych stref. Jeżeli wziąć pod uwagę sumę wolnego i wodorowęglanowego dwutlenku węgla, to wody w strefie wahań zwierciadła wykazują zbliżone wartości do wód w strefie saturacji, rozpatrując natomiast wskaźniki rHCO₃/CO₂, wody te charakteryzują się zbliżonymi wartościami do wód strefy aeracji (ryc. 6).

Wartości wskaźnika rHCO₃/CO₂ w wodach strefy aeracji i wahań zwierciadła mieszczą się w zakresie od 2 do 3, zaś w gruntowych przekraczają 4. W porównaniu z wodami opadowymi wartości tego wskaźnika są znacznie wyższe.

W przypadku analizowanych wód potwierdzona została tendencja spadku natlenienia wód wraz z głębokością, przy jednoczesnym wzroście koncentracji ogólnego dwutlenku węgla (Chappelle, 1993).

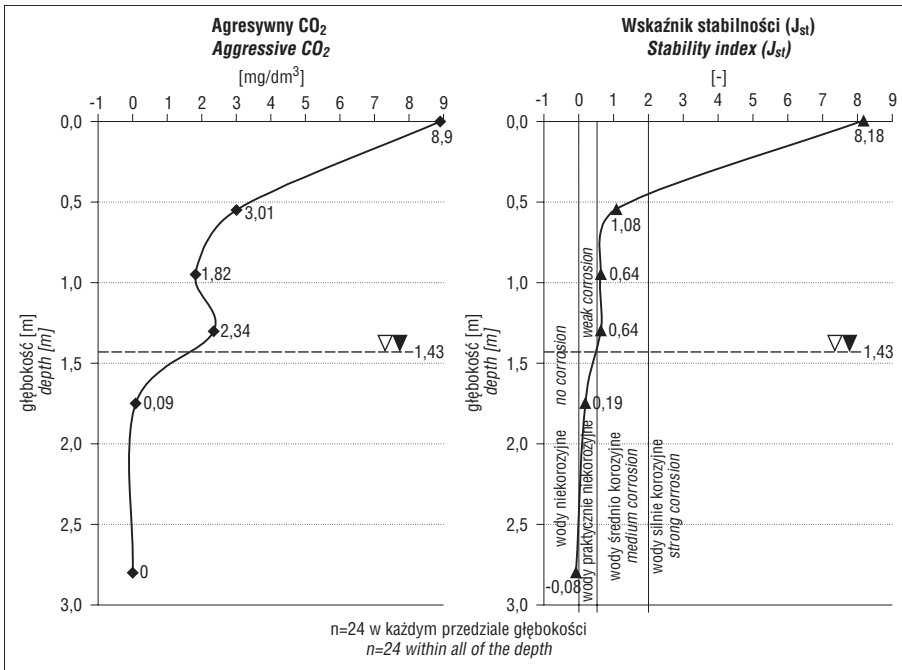
Agresywność wód. Agresywność wód ocenić można na podstawie oznaczenia laboratoryjnego lub kilku metod obliczeniowych oraz modelowania geochemicznego. Wody tego poligonu były analizowane pod kątem ich agresywności na podstawie: 1) badania laboratoryjnego polegającego na reakcji wody z węglanem wapnia, 2) obliczenia (Hermanowicz i in., 1999) wskaźnika stabilności (J_{st}) oraz 3) obliczenia wskaźnika nasycenia SI.

Z oznaczeń laboratoryjnych wynika, że zawartość agresywnego CO₂ jest najwyższa w wodach opadowych

Tab. 3. Kationy występujące w stężeniach poniżej zakresu pomiaru spektrometrem ICP PANORAMA

Table. 3. Cations occurrence below the detection limit using the spectrometer ICP PANORAMA

Kationy <i>cations</i>	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo	Ni	Pb	Ti	V
	mg/dm ³											
dolny zakres pomiaru <i>lower detection limit</i>	0,01	0,05	0,003	0,008	0,005	0,005	0,03	0,01	0,015	0,05	0,008	0,02



Ryc. 7. Pionowe zróżnicowanie agresywności wód na poligonie badawczym Kampinos
 Fig. 7. Vertical variations of the aggressiveness of water within the Kampinos research field

(8,90 mg/dm³) i wraz z głębokością stopniowo maleje aż do całkowitego zaniku w strefie saturacji (ryc. 7). Tendencję tę w pełni potwierdzają wartości wskaźnika stabilności. Do silnie korozyjnych zalicza się tylko wody opadowe. W przypadku wód podziemnych wraz ze wzrostem głębokości zdolność korozyjna wód ulega zmniejszeniu. Wody w strefie aeracji charakteryzują się średnią korozyjnością, wody w strefie wahań zwierciadła są praktycznie niekorozyjne, wody gruntowe natomiast nie wykazują korozyjności.

Biorąc pod uwagę zawartość agresywnego dwutlenku węgla oraz wskaźnik stabilności, wody w strefie wahań zwierciadła wykazują bliższe podobieństwo do wód gruntowych niż do przesiąkowych.

Agresywność wód opadowych i przesiąkowych oraz stan bliski równowagi wód gruntowych względem węgla wapnia potwierdzają również obliczenia wskaźnika nasycenia SI (ryc. 8).

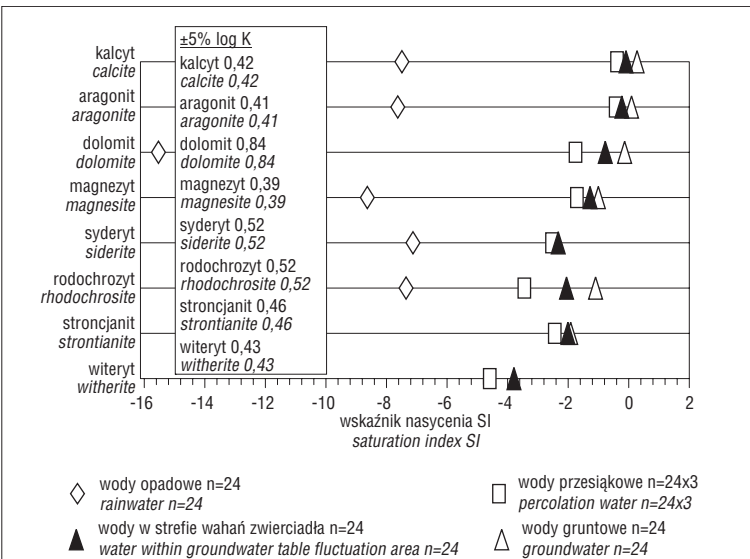
W większości przypadków wartości wskaźników nasycenia wód w strefie wahań zwierciadła kształtują się

pomiędzy wodami przesiąkowymi a gruntowymi. Przy ujemnych wartościach tego parametru w wodach opadowych względem wszystkich rozpatrywanych utworów węglanowych, wody gruntowe w stosunku do kalcytu i aragonitu wykazują wartości dodatnie (wynoszące odpowiednio 0,38 i 0,23) sugerujące na stan zbliżony do równowagi. W odniesieniu do pozostałych składników węglanowych, takich jak dolomit, magnezyt, syderyt, rodochrozyt, stroncjanit i witeryt wody gruntowe wykazują potencjalną możliwość rozpuszczania.

Wnioski

Z przeprowadzonej analizy wynika, że wody wszystkich analizowanych stref charakteryzują się wielojonowością oraz podwyższoną zawartością głównych jonów w porównaniu do tła hydrochemicznego wyznaczonego dla parku i okolic. Oba fakty potwierdzają wpływ czynników antropogenicznych (rolnicze wykorzystanie terenu oraz sąsiedztwo trasy komunikacyjnej) na jakość płytkich wód podziemnych. Szybka infiltracja potwierdza również, że tak wysokie zawartości składników rozpuszczonych w analizowanych wodach mają głównie pochodzenie antropogeniczne, a w mniejszym stopniu są efektem naturalnych procesów — rozpuszczania glinokrzemianowych i węglanowych cząstek gruntu, czy tlenowego rozkładu substancji organicznej.

Na podstawie badań składu chemicznego wód w profilu pionowym, prowadzonych na terenie poligonu w Kampinosie stwierdzono, że przy charakterystyce wód płytkiego krążenia, strefę wahań zwierciadła wody należy traktować oddzielnie, nie wliczając jej ani do strefy aeracji ani też do strefy saturacji. Znaczenie tej strefy podkreślają biolodzy, z uwagi na bardzo korzystne warunki do rozwoju bakterii, wynikające ze zmiany położenia zwierciadła



Ryc. 8. Rozkład wskaźnika nasycenia SI względem wybranych utworów węglanowych na poligonie badawczym Kampinos
 Fig. 8. Saturation index distribution with respect to selected carbonates mineral within the Kampinos research field

Tab. 4. Zawartość mikroelementów i krzemionki w wodach opadowych i podziemnych
Table 4. Content of microelements and silica in rainwater and groundwater

Typ wody i głębokość opróbowania (m) Type of water and depth of sampling (m)		Fe	Mn	Sr	B	Ba	Zn	SiO ₂
		mg/dm ³						
wody opadowe rain water		0,06	0,037	0,006	<0,05	<0,01	0,020	0,2
wody strefy aeracji water in the aeration zone	0,55	0,08	0,003	0,476	0,19	0,01	0,010	24,0
	0,95	0,01	< 0,003	0,291	0,18	0,06	< 0,005	21,6
	1,30	< 0,01	0,004	0,729	0,18	0,12	0,006	12,6
wody strefy wahań zwierciadła water in zone of the groundwater table fluctuation	1,75	0,02	0,040	0,640	0,12	0,13	0,006	15,2
wody strefy saturacji water in the saturation zone	2,80	<0,01	0,195	0,444	0,08	0,05	0,012	17,4

wody, co umożliwia przemieszczanie mikroorganizmów oraz dostarczenie składników odżywczych (Olańczuk-Neyman, 2001).

Wody w wydzielonej strefie wahań zwierciadła wody, pod względem zawartości siarczanów, chlorków, azotanów, sodu oraz wartości wskaźnika rHCO₃/CO₂ były zbliżone do wód przesiąkowych. Pod względem natomiast zawartości wodorowęglanów, wapnia, potasu, ogólnego dwutlenku węgla (suma wolnego CO₂ i wodorowęglanowego CO₂), agresywnego dwutlenku węgla, wskaźnika stabilności wody, a także wynikającej z tego korozyjności, wody strefy wahań zwierciadła — wykazywały analogie z wodami gruntowymi. Charakterystyczne wyłącznie dla strefy wahań zwierciadła wody była najwyższa w całym profilu mineralizacja wody oraz najwyższe koncentracje wolnego dwutlenku węgla.

Literatura

- CHAPELLE F. H. 1993 — Ground-water microbiology and geochemistry, John Wiley & Sons. Inc, United States Geological Survey Columbia, South Carolina.
- FETTER C. W. 1994 — Applied hydrogeology. Prentice Hall, Inc A. Simon & Schuster Company Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- HERMANOWICZ W., DOJLIDO J., DOŻAŃSKA W., KOZIOROWSKI B. & ZERBE J. 1999 — Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Wydawnictwo Arkady, Warszawa.
- KADZIKIEWICZ-SCHOENEICH M., MAŁECKI J. J. & FIC M. 2001 — Role of meteoric factors in chemical composition of vadose zone waters in special reference to research station in Warsaw area, BAL BERICHT, t. 9: 199–204.
- KROGULEC E. 2004 — Ocena podatności wód podziemnych na zanieczyszczenia w dolinie rzecznej na podstawie przesłanek hydrodynamicznych. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego.
- MACIOSZCZYK T. 1999 — Czas przesączania pionowego wody jako wskaźnik stopnia ekranowania warstw wodonośnych. Prz. Geol., 47: 731–736.
- MAŁECKI J. J. 1998 — Rola strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych, Biul. Państw. Inst. Geol., 381.
- NAMIEŚNIK J., JAMRÓGIEWICZ Z., PILARCZYK M. & TORRES L. 2000 — Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, Wyd. o Nauk.-Techn.
- OLAŃCZUK-NEYMAN K. 2001 — Mikroorganizmy w kształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, vol. 1, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk: 1–131
- PAZDRO Z. & KOZERSKI B. 1990 — Hydrogeologia ogólna, Wyd. Geol., Warszawa
- PILICHOWSKA-KAZIMIERSKA E. 1989 — Charakterystyka chemizmu wód podziemnych Kampinoskiego Parku Narodowego,

Współczesne Problemy Geologii Polski Centralnej, [W:] Mat. Sesji Naukowej z okazji 25-lecia Koła SIITG przy Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Wyd. Uniwersytetu Warszawskiego: 354–369.

PILICHOWSKA-KAZIMIERSKA E. 1991 — Mineralizacja wód podziemnych Kampinoskiego Parku Narodowego jako wskaźnik antropopresji [W:] Mat. Symp. Współczesne problemy hydrogeologii, t. V, Wydawnictwo SGGW-AR: 67–73.

POLSKA NORMA (PN-72/C-04545/08) — Badania zawartości rozpuszczonego tlenu. Oznaczanie rozpuszczonego tlenu metodą elektrochemiczną z membranowym czujnikiem tlenowym.

POLSKA NORMA (PN-74/C-04547/01) — Badania zawartości dwutlenku węgla. Oznaczanie wolnego dwutlenku węgla w wodzie.

POLSKA NORMA (PN-74/C-04547/03) — Badania zawartości dwutlenku węgla. Oznaczanie agresywnego dwutlenku węgla w wodzie.

POLSKA NORMA (PN-77/C-04542) — Oznaczanie przewodności elektrolitycznej właściwej.

POLSKA NORMA (PN-77/C-04584) — Pomiar temperatury.

POLSKA NORMA (PN-88/C-04632/04) — Ogólne zasady pobierania próbek do badań fizycznych, chemicznych i biologicznych. Utrwalanie i przechowywanie próbek.

POLSKA NORMA (PN-90/C-04540/02) — Badania pH, kwasowości i zasadowości.

POROWSKA D. 2004 — Zawartość rozpuszczonego tlenu i dwutlenku węgla w wodach podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych. Monografie Komitetu Gospodarki Wodnej Polskiej Akademii Nauk, z. 24: 1–142.

SIKORSKA – MAYKOWSKA M. 1991 — Funkcjonowanie i pierwsze dane z sieci obserwacyjnej Kampinoskiego Parku Narodowego, [W:] Mat. Symp. Współczesne problemy hydrogeologii, t. 5: 321–324

SŁOWAŃSKI W., PIECHULSKA – SŁOWAŃSKA B. & GOGOLEK W. 1994 — Mapa Geologiczna Polski w skali 1 : 200 000, arkusz Warszawa–Zachód.

Słownik Hydrogeologiczny, 2002 — Państwowy Inst. Geol., Warszawa.

STACHY J. (red.) 1987 — Atlas hydrologiczny Polski, Wyd. Geol.

SZCZEPAŃSKA J. & KMIECIK E. 1998 — Statystyczna kontrola jakości danych w monitoringu wód podziemnych, Wyd. Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków.

WEIGHT W. D. & SONDEREGGER J. L. 2000 — Manual of Applied Field Hydrogeology, McGraw-Hill, Printed and bound by RR Donnelly & Sons Company.

WITCZAK S. & ADAMCZYK A. 1994 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, t. 1, Wiadomości ogólne, Państwowy Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.

WITCZAK S. & ADAMCZYK A. 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, tom II, Metodyka opróbowania, Państwowy Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.

Praca wpłynęła do redakcji 08.06.2006 r.

Akceptowano do druku 17.12.2006 r.