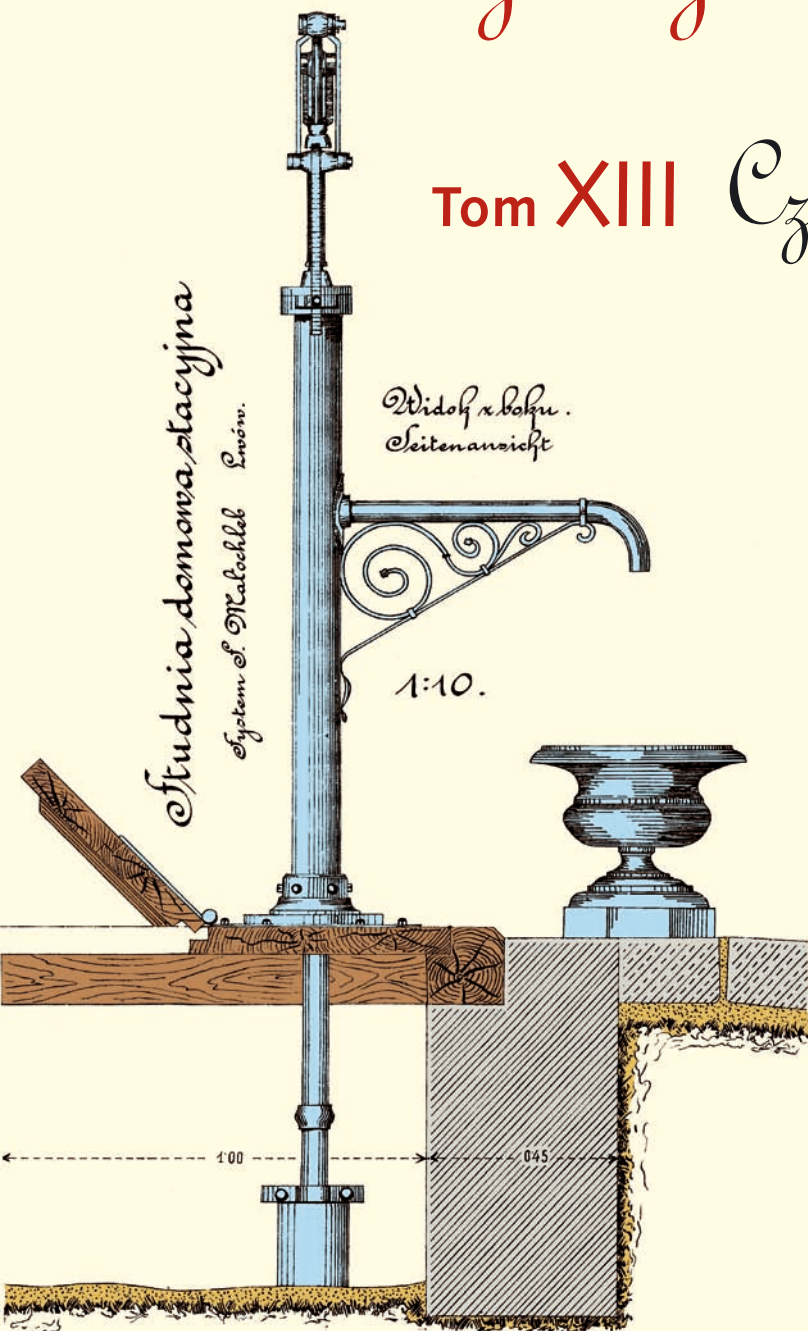


Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.





Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska
Wojciech Ciężkowski
Józef Górski
Andrzej Kowalczyk
Ewa Krogulec
Grzegorz Malina
Jerzy Małecki
Marek Marciniak
Jacek Motyka
Marek Nawalany
Jan Przybyłek
Andrzej Rózkowski
Andrzej Sadurski
Andrzej Szczepański
Stanisław Staško
Stanisław Witczak
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$: pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, www.pretext.com.pl

Druk: ROMA-POL, www.romapol.pl

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Jerzy J. Małecki, Dorota Porowska,
Marzena Szostakiewicz

**Charakterystyka hydrogeochemiczna wód
podziemnych na stacji badawczej
Wydziału Geologii UW**

**Hydrogeochemical Characteristic of Groundwater at
the Research Station of the Faculty of Geology UW**

Słowa kluczowe charakterystyka hydrogeochemiczna, strefa aeracji, wskaźnik nasycenia

Key words hydrogeochemical characteristic, aeration zone, saturation index

Abstract Researches were conducted at the research station, located next to the Faculty of Geology of the University of Warsaw. The percolation water and groundwater from a piezometer and two wells supplied by Quaternary and Oligocene aquifers were examined during 2-year period (from August 1999 to July 2001). Percolation water samples were marked by $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ and $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Na}$ types, groundwater by $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Ca}$ and $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$ types. The vertical distribution of reaction (pH), redox potential (Eh), oxygen concentration (O_2) and dissolved organic carbon (DOC) indicates the highest values in the aeration zone. It is the zone of most active physico-chemical processes that have been developing between a solution and rock environment. The values of these parameters tend to decrease with a depth. The factor responsible for such large differentiation in the physico-chemical composition of water is variation in the geological profile (mainly organic matter and calcite distribution). The chemical composition of water is influenced by minerals dissolution (calcite, dolomite, gypsum, albite and K-feldspar).

Wstęp

Stacja badawcza zlokalizowana jest w centrum Warszawy przy gmachu Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Wyposażenie stacji w urządzenia do monitoringu wód podziemnych, a dodatkowo również parametrów klimatycznych, umożliwia określenie pionowej strefowości hydrochemicznej oraz czynników wpływających na jej zróżnicowanie. Dzięki wieloletnim, systematycznym obserwacjom prowadzonym od 1993 roku, możliwe było również określenie zakresu i kierunku zmian jakościowych i ilościowych, jakim podlegają badane wody podziemne. Głównym celem artykułu jest przedstawienie zmienności składu chemicznego wód podziemnych monitorowanych na stacji badawczej, począwszy od strefy przy powierzchniowej, aż do poziomu oligoceńskiego (ok. 265 m. p.p.t.).

Metodyka badań

Badania terenowe i laboratoryjne prowadzone były z miesięczną częstotliwością w okresie od sierpnia 1999 roku do lipca 2001 roku; obejmowały analizę wód przesiąkowych, gruntowych i wgłębnych. Próbkę wody w strefie aeracji pobierano z próbników podciśnieniowych PCV z ceramicznymi membranami (firmy Eijkelkamp) umieszczonymi na głębokościach: 0,50 m, 1,45 m, 1,85 m, 2,85 m p.p.t. Wody strefy saturacji ujęto w trzech przedziałach głębokości: od 8,0 do 8,5 m (piezometr, poziom czwartorzędowy), od 26 do 46 m (studnia, poziom czwartorzędowy) od 225 do 263 m (studnia, poziom oligoceński). W celu ograniczenia kontaktu próbki z otoczeniem, wody pobierano stosując komorę przepływową, bezpośrednio oznaczając: temperaturę wody, potencjał utleniająco-redukcyjny, zawartość tlenu, odczyn i przewodność elektrolityczną właściwą (tab. 1). W przypadku potencjału utleniająco-redukcyjnego zastosowano korektę proponowaną przez Weighta i Sondereggera (2000).

Tabela 1. Metody stosowane w badaniach terenowych
Table 1. Field techniques applied

Parametr i jednostka	Aparatura pomiarowa	Literatura
Temperatura wody (°C)	czujnik temperaturowy w mierniku wielofunkcyjnym typu 18.26 (Eijkelkamp)	Polska Norma PN-77/C-045840
Potencjał utleniająco-redukcyjny (mV)	mikrokomputerowy pehametr CP-315 _M z elektrodą zespoloną redox platynową (Elmetron)	Weight, Sonderegger, 2000
Zawartość tlenu (mg/dm ³ lub %)	miernik wielofunkcyjny typu 18.26 (Eijkelkamp)	Polska Norma PN-72/C-04545/08
Odczyn (-)	mikrokomputerowy pehametr CP-315 _M z elektrodą zespoloną szklano-chlorosrebrową (Elmetron)	Polska Norma PN-90/C-04540/02
Przewodność elektrolityczna właściwa (mS/cm)	mikrokomputerowy konduktometr CP-317 (Elmetron)	Polska Norma PN-77/C-04542

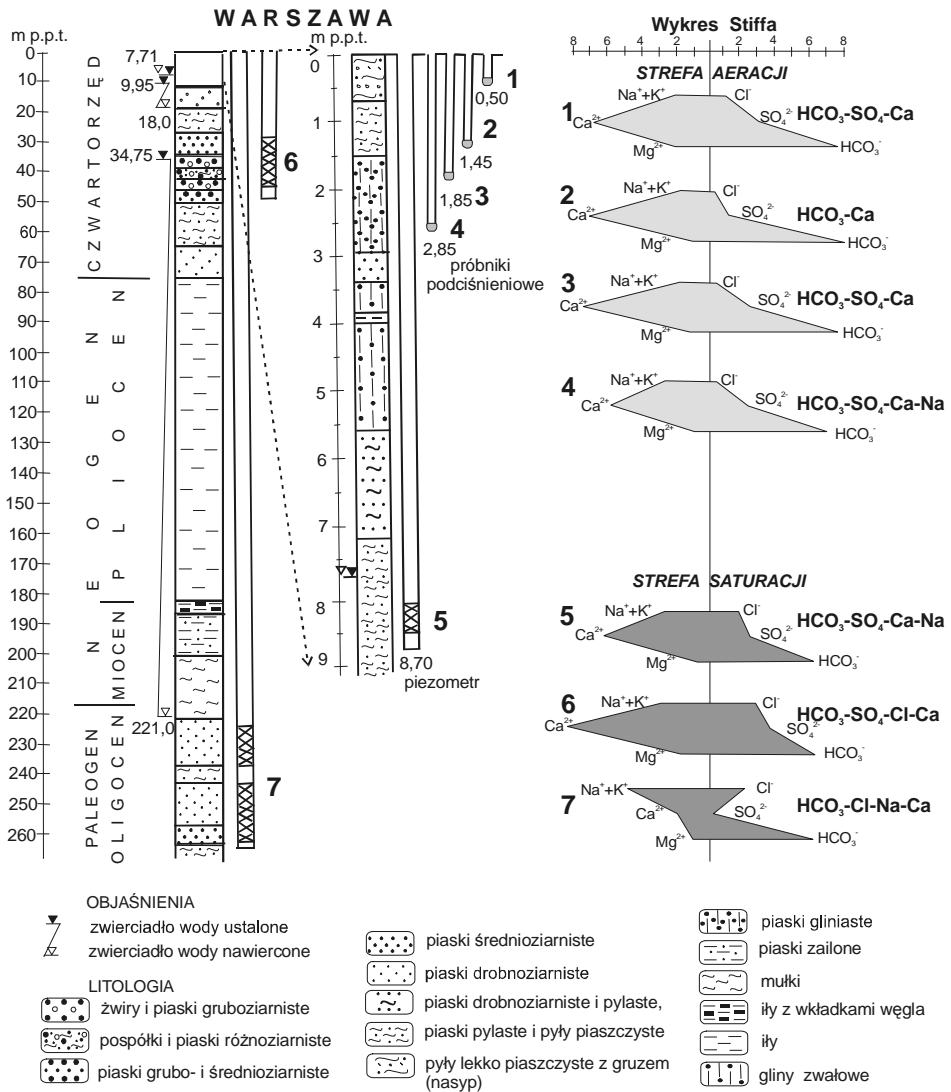
Próbki wody do standardowych oznaczeń laboratoryjnych pobierano zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami (Witczak, Adamczyk, 1994, 1995; Weight, Sonderegger, 2000; Polska Norma PN-88/C-04632/04). Obejmowały one badania zawartości kationów (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe_{og}) i anionów (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-), rozpuszczonego węgla organicznego, krzemionki oraz mikroskładników. Podczas poboru próbki poddawane były filtrowaniu (filtry membranowe o średnicy porów 0,45 μm (Millipore)), a do oznaczeń zawartości kationów dodatkowo utrwalano je kwasem azotowym. Interpretację zebranego materiału rozszerzono o modelowanie specyficznego oraz obliczenia wskaźników nasycenia SI badanych roztworów względem minerałów i faz amorficznych budujących szkielet skalny. Obliczenia modelowe wykonano stosując program PHREEQC z bazą termodynamiczną phreeq.dat (Pakrhurst, Appelo, 1999).

Zarys budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych

Na terenie stacji badany profil litologiczny stanowią utwory czwartorzędu, neogenu i paleogenu (rys. 1). Najpłytszy próbnik (0,50 m p.p.t.) zlokalizowany jest w obrębie antropogenicznego nasypu, który stanowią pyły piaszczyste z gruzem. Głębszy próbnik (1,45 m p.p.t.) znajduje się w strefie występowania piasków pylastych i pyłów piaszczystych, dwa kolejne (1,85 i 2,85 m p.p.t.) – w obrębie piasków gliniastych.

Wśród minerałów tworzących fazę stałą strefy aeracji (do głębokości 4 m) dominuje kwarc i skalenie, podrzędnie występuje kalcyt i syderyt oraz minerały ilaste: beidelit i kaolinit (Kadzikiewicz-Schoeneich, Małecki, 2002). Odczyn (pH) gleb i skał tej strefy maleje z głębokością, osiągając wartości od 7,4 w strefie przypowierzchniowej do 5,7 na głębokości około 4 m p.p.t. Zawartość węglanu wapnia jest nieznaczna (rzędu setnych części %), z wyjątkiem warstwy utworów antropogenicznych, w obrębie których średnia zawartość tego składnika wynosiła 5,25%. W analizowanym profilu, w utworach pylastych, gliniastych i ilastych stwierdzono także występowanie substancji organicznej (od 1 do 3%) (Kadzikiewicz-Schoeneich, Małecki, 2002).

Na głębokości około 7,6 m p.p.t. w obrębie piasków drobno- i średnioziarnistych występuje pierwszy poziom wodonośny o zwierciadle swobodnym. Wody gruntowe tego poziomu ujmowane są piezometrem, zafiltrowanym od 8,0 do 8,5 m p.p.t. Poziom wodonośny o zwierciadle napiętym, ujęty otworem studziennym w przedziale głębokości od 26 do 46 m p.p.t., występuje w piaskach drobno- i różnoziarnistych, miejscami zawierających domieszki żwirów. Zwierciadło wody nawiercone na głębokości 18 m p.p.t., stabilizuje się na 9,95 m p.p.t. (rys. 1). Poziom oligoceński ujęty w przedziale głębokości od 225 do 263 m p.p.t. jest zbudowany z drobno- i średnioziarnistych piasków z domieszką glaukonitu. Zwierciadło nawiercone na głębokości 221 m p.p.t., ustaliło się na głębokości 35,75 m p.p.t. Poziom czwartorzędowy i oligoceński rozdziela ponad 100-metrowa warstwa iłów plioceńskich oraz mniej mięjsze warstwy piasków pylastych i mułków.



Rysunek 1. Profil geologiczny oraz schemat opróbowania wód podziemnych
Figure 1. Geological profile and scheme of groundwater sampling

Wyniki badań

Wody wszystkich analizowanych poziomów wykazują odczyn zbliżony do obojętnego (tab. 2). Najwyższe wartości, rzędu pH = 7,58 stwierdzono w wodach strefy aeracji, natomiast najniższe (pH = 6,80) w wodach poziomu oligoceńskiego.

Tabela 2. Parametry fizykochemiczne oraz mineralizacja badanych wód (średnia wartość, n = 24)**Table 2.** Values of the field measurements and mineralisation (average values, n = 24)

Rodzaj ujęcia wody	Głębokość ujęcia (m)	pH (-)	Eh (mV)	PEW (mS/cm)	Sucha pozostałość (mg/dm ³)	Zaw. tlenu (mgO ₂ /dm ³)
Próbniki podciśnieniowe	0,50	7,55	292	0,820	751,1	3,32
	1,45	7,58	312	0,780	727,0	3,80
	1,85	7,47	317	0,793	757,1	3,65
	2,85	7,44	319	0,783	734,0	3,53
Piezometr	8,0-8,5	7,43	298	0,770	593,8	2,45
Studnia (poziom czwartorzędowy)	26-46	7,20	120	0,912	759,2	0,55
Studnia (poziom oligoceński)	225-263	6,80	95	0,690	442,0	0

Wartość potencjału utleniająco-redukcyjnego (Eh), podobnie jak zawartość tlenu malała wraz z głębokością. Najwyższe wartości obu parametrów: Eh ok. 300 mV oraz zawartość tlenu powyżej 3 mg O₂/dm³ charakterystyczne są dla wód strefy aeracji. Zdecydowanie najsilniej zmineralizowane okazał się poziom wód czwartorzędowych, zarówno w strefie przypowierzchniowej jak i ujmowany w przedziale 26–46 m p.p.t. Wody z poziomu oligoceńskiego są wodami słodkimi o nieco niższej mineralizacji występującymi poniżej granicy tlenowej. W strefie aeracji dominują wody trzyjonowe (rys. 1), natomiast od najgłębszego próbnika, aż po poziom oligoceński występują wody czterojonowe. Bez względu na ilość głównych jonów decydujących o typie hydrochemicznym wody, cechą charakterystyczną wszystkich analizowanych wód jest dominacja jonu wodorowęglanowego a w wielu przypadkach również wapniowego. Wyjątek stanowią jedynie wody poziomu oligoceńskiego, gdzie największy udział wśród kationów stanowi sól.

Spośród szeregu analizowanych mikroskładników w granicach oznaczalności zastosowanej metody w próbkach wód stwierdzono występowanie: boru, strontu, baru i cynku (tab. 3). Dla wód głębszych poziomów, ujmowanych studniami charakterystyczne jest występowanie manganu i żelaza. Oceniając uzyskane wartości na tle danych archiwalnych z obszaru Warszawy (Chrzanowski i in., 1972, Oficjalska i in., 1996), oraz zachodniej części niecki mazowieckiej (Macioszczyk, 1986) można stwierdzić, że występują one w zakresach naturalnego tła hydrogeochemicznego a czynniki geogeniczne dominowały w kształtowaniu ich zawartości.

Zdecydowaną odmienność składu wód strefy aeracji i saturacji wykazały stężenia krzemionki i substancji organicznej. Zawartość krzemionki wyraźnie wzrasta wraz z głębokością: od 7,1 mg SiO₂/dm³ w strefie przypowierzchniowej do 28,4 mg SiO₂/dm³ w wodach strefy saturacji poziomu oligoceńskiego. Odwrotną tendencję stwierdzono w stężeniach rozpuszczonego

węgla organicznego, którego zawartość malała z głębokością od 16,0 mg/dm³ w strefie przy powierzchniowej do 1 mg/dm³ w poziomie oligoceńskim.

W celu przedstawienia pełniejszej charakterystyki hydrogeochemicznej badanych środowisk wód podziemnych, wykonano modelowanie specjacyjne oraz obliczono wskaźniki nasylenia roztworów wodnych. Ponieważ wcześniej przeprowadzona ocena wskazywała na dużą stabilność sezonową składu chemicznego wód w obrębie poszczególnych poziomów, główne formy występowania składników hydrochemicznych obliczono na podstawie wartości średnich (analitycznych) z analiz wykonywanych w całym okresie badawczym. W modelowaniu specjacyjnym we wszystkich próbkach uwzględniono taki sam zakres oznaczanych składników w celu zapewnienia porównywalności wyników. W przypadku, gdy stężenie danego analitu w wodzie było mniejsze niż granica jego oznaczalności przyjmowano wartość stężenia równą połowie granicy jego oznaczalności (Witczak, Kania, 2004).

We wszystkich opróbowywanych poziomach wodonośnych podstawową formą występowania rozpuszczonych związków są łatwo migrujące, proste formy jonowe (np.: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻) (tab. 4.).

Pierwiastki ziem alkalicznych wapń i magnez w niewielkich stężeniach występują również jako wodorowęglany wapnia i magnezu oraz obojętne uwodnione cząsteczki siarczanów i węglanów wapnia i magnezu. Formy węglanowe wapnia i magnezu to przede wszystkim jony wodorowęglanowe występujące w znacznej przewadze nad siarczanami i węglanami. Pierwiastki alkaliczne to głównie jednododatnie kationy sodu i potasu. Różne stężenia jonów wodorowych (rozumianych jako aktywności jonów hydroniowych H₃O⁺) w badanych wodach podziemnych determinowały zmienność występowania form anionowych. Wodorowęglany, które w wodach strefy aeracji występowały głównie w formach HCO₃⁻, w miarę głębokości opróbowania w wodach strefy saturacji ulegały zmniejszeniu kosztem wzrostu form H₂CO₃⁰. Pełna ocena równowagi węglanowej wymaga znajomości ciśnienia cząsteczkowych wolnego dwutlenku węgla badanych roztworów.

Zmiany rozpuszczalności wszystkich gazów opisuje ilościowo prawo Henry'ego, zgodnie z którym w stałej temperaturze ułamek molowy gazu rozpuszczonego w roztworze jest wprost proporcjonalny do ciśnienia cząstkowego gazu (Sienko, Plane, 1979). Problem układów faza gazowa–ciekła, zdaniem B. Janiec (1997), powinno się traktować jak system z ujemną zależnością zwrotną co oznacza, że rozpuszczanie np.: dwutlenku węgla powoduje obniżenie odczynu wód, a to z kolei ogranicza dysocjację kwasu węglowego, która była źródłem kolejnych ilości H⁺ w wodzie, a więc przyczyną sukcesywnego wzrostu stężenia jonów wodorowych.

Zawartość dwutlenku węgla w płytkich wodach strefy aeracji warunkowana była głównie infiltracją dwutlenku atmosferycznego z powierzchni oraz poprzez procesy biochemiczne, związane z rozkładem substancji organicznej. Procesy fermentacji, utleniania i mineralizacji obumarłych szczątków organicznych mogą nawet 20–30 krotnie wzbogacić wody podziemne w CO₂ w stosunku do zawartości tego gazu w powietrzu (Macioszczyk, 1987).

Tabela 3. Zawartość wybranych składników chemicznych wody
Table 3. Content of the selected chemical components of water

Rodzaj ujęcia wody	Głębokość ujęcia (m)	(mg/dm ³)										RWO
		Mn	Fe	B	Sr	Ba	Zn	Li	SiO ₂			
Próbniki podciśnieniowe	0,50	0,006	<0,01	0,44	0,675	0,10	0,054	<0,03	7,1	16,0		
	1,45	<0,003	<0,01	0,38	0,570	0,07	0,030	<0,03	8,2	8,6		
	1,85	<0,003	<0,01	0,32	0,472	0,04	0,007	<0,03	7,9	9,7		
	2,85	<0,003	<0,01	0,18	0,289	0,09	0,062	<0,03	7,4	11,0		
Piezometr	8,0-8,5	<0,003	<0,01	0,2	0,22	0,08	0,02	<0,03	22,2	5,3		
Studnia (poziom czwartorzędowy)	26-46	0,4	4,1	0,2	0,20	0,10	0,10	<0,03	15,3	2,8		
Studnia (poziom oligoceński)	225-263	0,1	2,0	0,6	2,8	0,03	0,2	0,1	28,4	1,0		

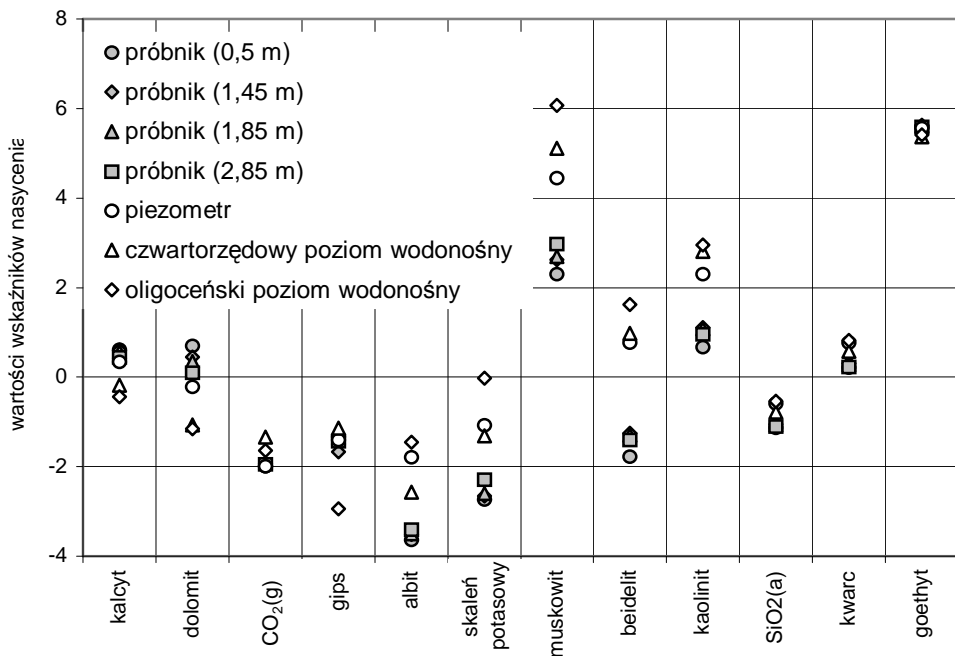
Tabela 4. Główne formy występowania składników badanych wodach (mol/dm³ and %)
Table 4. Main forms of occurrence of constituents in researched waters (mol/dm³ and %)

Specjacja	Miejsce opróbowania*						Specjacja	Miejsce opróbowania*							
	P1	P2	P3	P4	P5	SQ		SO	P1	P2	P3	P4	P5	SQ	SO
	mol/dm ³														
Ca ²⁺	3.0E-03	3.2E-03	3.2E-03	2.7E-03	2.9E-03	3.6E-03	8.8E-04	Ca ²⁺	88.7	92.1	89.6	89.8	90.7	88.6	95.5
CaSO ₄ ⁰	2.2E-04	9.9E-05	2.0E-04	1.7E-04	1.8E-04	3.3E-04	5.2E-06	CaSO ₄ ⁰	6.5	2.8	5.7	5.8	5.7	8.1	0.6
CaHCO ₃ ⁺	1.4E-04	1.5E-04	1.5E-04	1.2E-04	1.0E-04	1.3E-04	3.4E-05	CaHCO ₃ ⁺	4.1	4.4	4.2	3.9	3.2	3.2	3.7
CaCO ₃	2.2E-05	2.1E-05	1.9E-05	1.5E-05	1.2E-05	3.5E-06	1.9E-06	CaCO ₃	0.7	0.6	0.5	0.5	0.4	0.1	0.2
Mg ²⁺	9.1E-04	5.9E-04	5.7E-04	4.6E-04	3.9E-04	7.7E-04	5.4E-04	Mg ²⁺	88.6	91.9	89.5	89.7	90.7	88.5	95.1
MgSO ₄ ⁰	6.6E-05	1.8E-05	3.5E-05	3.0E-05	2.3E-05	6.8E-05	3.0E-06	MgSO ₄ ⁰	6.5	5.0	5.5	5.7	5.4	7.8	0.5
MgHCO ₃ ⁺	4.7E-05	3.0E-05	3.2E-05	2.2E-05	1.6E-05	3.2E-05	2.4E-05	MgHCO ₃ ⁺	4.5	2.7	4.7	4.3	3.8	3.6	4.3
MgCO ₃ ⁰	3.9E-06	2.3E-06	2.0E-06	1.5E-06	9.3E-07	4.3E-07	6.6E-07	MgCO ₃ ⁰	0.4	0.4	0.3	0.3	0.2	0.0	0.1
Na ⁺	2.0E-03	1.3E-03	1.6E-03	2.7E-03	2.5E-03	2.4E-03	4.4E-03	Na ⁺	99.4	99.6	99.4	99.5	99.5	99.4	99.7
K ⁺	3.2E-05	1.8E-05	2.6E-05	7.1E-05	2.4E-05	8.2E-05	2.3E-04	K ⁺	99.6	99.8	99.6	99.7	99.7	99.5	100
Ba ²⁺	5.9E-07	4.6E-07	2.4E-07	5.4E-07	4.2E-07	6.8E-07	1.9E-07	Ba ²⁺	80.9	89.3	82.7	82.6	83.2	78.1	95.9
BaSO ₄ ⁰	1.2E-07	4.0E-08	4.3E-08	9.8E-08	7.5E-08	1.8E-07	3.2E-09	BaSO ₄ ⁰	16.5	7.7	14.6	15.0	14.8	20.0	1.6
BaHCO ₃ ⁺	1.8E-08	1.4E-08	7.3E-09	1.5E-08	9.8E-09	1.6E-08	4.8E-09	BaHCO ₃ ⁺	2.5	2.8	2.5	2.4	1.9	1.8	2.4
Sr ²⁺	6.9E-06	6.0E-06	4.9E-06	3.0E-06	2.4E-06	2.2E-06	3.1E-05	Sr ²⁺	89.2	92.6	90.2	90.2	91.2	89.0	95.7
SrSO ₄ ⁰	4.8E-07	1.8E-07	2.9E-07	1.8E-07	1.4E-07	1.9E-07	1.8E-07	SrSO ₄ ⁰	6.3	2.7	5.4	5.6	5.4	7.7	0.5
SrHCO ₃ ⁺	3.3E-07	2.9E-07	2.3E-07	1.3E-07	8.5E-08	7.9E-08	1.2E-06	SrHCO ₃ ⁺	4.3	4.5	4.3	4.0	3.3	3.2	3.7
HCO ₃ ⁻	7.2E-03	7.4E-03	7.2E-03	6.5E-03	5.7E-03	5.9E-03	5.8E-03	HCO ₃ ⁻	91.0	90.3	90.0	90.2	89.4	70.7	82.3
H ₂ CO ₃ ⁰	4.7E-04	5.7E-04	5.9E-04	5.4E-04	5.3E-04	2.2E-03	1.1E-03	H ₂ CO ₃ ⁰	6.0	7.0	7.3	7.5	8.3	27.0	16.4
CaHCO ₃ ⁺	1.4E-04	1.5E-04	1.2E-04	1.0E-04	1.3E-04	3.4E-05	3.4E-05	CaHCO ₃ ⁺	1.8	1.9	1.9	1.6	1.6	1.5	0.5
MgHCO ₃ ⁺	4.7E-05	3.2E-05	3.0E-05	2.2E-05	1.6E-05	3.2E-05	2.4E-05	MgHCO ₃ ⁺	0.6	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3
CaCO ₃ ⁰	2.2E-05	2.1E-05	1.9E-05	1.5E-05	1.2E-05	3.5E-06	1.9E-06	CaCO ₃ ⁰	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0
Cl ⁻	9.1E-04	2.2E-04	3.6E-04	4.2E-04	1.8E-03	2.8E-03	1.9E-03	Cl ⁻	100	100	100	100	100	100	100
SO ₄ ²⁻	1.1E-03	4.2E-04	8.9E-04	8.8E-04	8.7E-04	1.4E-03	7.3E-05	SO ₄ ²⁻	78.2	78.1	78.5	80.8	80.7	77.3	88.3
CaSO ₄ ⁰	2.2E-04	9.9E-05	2.0E-04	1.7E-04	1.8E-04	3.3E-04	5.2E-06	CaSO ₄ ⁰	16.4	18.2	17.9	15.8	16.6	18.1	6.4
MgSO ₄ ⁰	6.6E-05	1.8E-05	3.5E-05	3.0E-05	2.3E-05	6.8E-05	3.0E-06	MgSO ₄ ⁰	4.9	3.3	3.1	2.7	2.1	3.8	3.7
NaSO ₄	6.2E-06	1.7E-06	4.3E-06	7.2E-06	6.4E-06	9.4E-06	1.0E-06	NaSO ₄	0.5	0.3	0.4	0.7	0.6	0.5	1.2
NO ₃ ⁻	1.7E-04	1.9E-04	4.7E-04	2.7E-04	3.7E-04	3.2E-07	8.1E-08	NO ₃ ⁻	100	100	100	100	100	100	100
H ₄ SiO ₄ ⁰	1.2E-04	1.4E-04	1.3E-04	1.2E-04	3.9E-04	2.5E-04	4.3E-04	H ₄ SiO ₄ ⁰	99.6	99.6	99.7	99.7	99.7	99.9	99.9

P1 – próbnik (0,5 m); P2 – próbnik (1,45 m); P3 – próbnik (1,85 m); P4 – próbnik (2,85 m); P5 – piezometr (8,70 m); SQ – studnia ujmująca czwartorzędowy poziom wodonośny; SO – studnia ujmująca oligoceniński poziom wodonośny

Trudność w ocenie tego parametru, warunkującego rozpuszczanie węglanów, sprawiła iż ocenę proporcji stężeń form węglanowych, należy traktować szacunkowo. Jon chlorkowy występował w postaci tylko jednej formy anionowej. Należy podkreślić, że stężenia jonu chlorkowego, w całym profilu, były bardzo mało zróżnicowane, jedynie czynniki fizyczne w strefie przypowierzchniowej mogły nieco zaburzyć jego bardzo stabilny charakter. Podstawową formą występowania siarczanów był anion siarczanowy oraz niezdisocjowane cząsteczki siarczanów wapnia magnezu i sodu. Związki azotu praktycznie ograniczyły swoje występowanie do form jonu azotanowego. Podstawową formą występowania krzemionki w badanych roztworach była cząsteczka kwasu ortokrzemowego. Wynika to z faktu, że kwas krzemowy jest bardzo słabym kwasem, dysocjującym w nieznacznym stopniu i to jedynie w roztworach o charakterze zasadowym: $H_4SiO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_3SiO_4^-$ (Alekin, 1970).

Wiele istotnych informacji w badaniach hydrogeochemicznych wnoszą również obliczenia wskaźników nasycenia badanych wód względem faz gazowych, mineralnych i amorficznych występujących w warstwie wodonośnej oraz ich zmiany na drodze filtracji. W badanym poligonie stwierdzono wyraźny wzrost wartości wskaźników nasycenia względem większości minerałów i faz amorficznych wraz z głębokością (rys. 2).



Rysunek 2. Średnie wartości wskaźników nasycenia badanych wód podziemnych względem minerałów i krzemionki amorficznej oraz pCO₂

Figure 2. Average SI values of selected solid phases and partial pressure of CO₂ in groundwater

Jedynym wyjątkiem jest tu zmienność wysycenia badanych roztworów względem węglanów. W tym przypadku wraz ze wzrostem głębokości roztwory stają się mniej wysyczone. Ta zależność koreluje się ze wzrostem ciśnienia parcjalego dwutlenku węgla wraz z głębokością. Ciśnienie parcjale dwutlenku węgla warunkuje zaś możliwości rozpuszczania węglanów w wodach podziemnych. Im wyższe ciśnienie parcjale tym są większe potencjalne możliwości rozpuszczania węglanów (rys. 2).

Ogólnie badane wody są w stanie zbliżonym do równowagi z węglanami (z wyjątkiem dolomitu, względem którego wody ujmowane studnią czwartorzędową i oligoceńską są niedosyczone). Względem muskowitu, kaolinitu i goethytu analizowane wody są przesycone, a niedosyczone względem skaleni, krzemionki amorficznej, kwarcu oraz gipsu. Interesująca jest zmienność wskaźników nasycenia wód względem beidelitu. Wody strefy aeracji są niedosyczone względem tego minerału, a wody strefy saturacji, z poziomu czwartorzędowego i oligoceńskiego są nim przesycone (rys. 2.).

Wartości wskaźników nasycenia i ich zmienność pozwalają ocenić tendencję do rozpuszczania i wytrącania minerałów. Zatem chemizm badanych wód będzie przede wszystkim kształtowany przez rozpuszczanie i wytrącanie węglanów, gipsu oraz rozpad skaleni, w wyniku którego będą powstawały minerały z grupy beidelitu i kaolinitu. Ten schemat potwierdzają wyniki analiz modelowych wykonanych na stacji badawczej dla strefy powierzchniowej przez M. Kadzikiewicz-Schoeneich i in. (2005).

Wnioski

Wody strefy aeracji w badanym profilu wykazały najwyższe wartości: odczynu, potencjału utleniająco-redukcyjnego, zawartości tlenu, mineralizacji oraz rozpuszczonego węgla organicznego jest to strefa największej aktywności procesów fizykochemicznych zachodzących między roztworem a środowiskiem skalnym. W strefie tej czynnik antropogeniczny odgrywał istotną rolę (ładunki zanieczyszczeń wnoszone z opadem, grunty nasypowe).

Wody strefy saturacji z poziomów czwartorzędowych dziedziczyły charakter hydrochemiczny wód przesiąkowych a przebiegające tu procesy odbywały się w sposób naturalny, nie modyfikowany bezpośrednią ingerencją człowieka.

Wody poziomu oligoceńskiego charakteryzowały się wyraźnie niższym stopniem zmineralizowania, ponadto ich skład chemiczny wskazywał na zasadniczo odmienny charakter środowiska hydrogeochemicznego, w którym się formowały. Ta odrębność hydrochemiczna wynika z faktu, iż są to wody wielokrotnie starsze, dopływające z innych, daleko położonych od miejsca badań, obszarów infiltracji.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują jednoznacznie na istnienie wyraźnej pionowej strefowości hydrochemicznej oraz inwersji mineralizacji wód w badanym profilu.

Literatura

- Alekin O. A., 1970: *Основы гидрохимии*, Гидрометеоролог, Изд. Ленинград.
- Chrzanowski A., Łodziński S., Płochniewski Z., 1972: *Charakterystyka składu chemicznego i przydatności wód podziemnych na obszarze Warszawskiego Zespołu Miejskiego*, IG Biuletyn 256, t. II, str. 103-124.
- Janiec B., 1997: *Transformacje i translokacje jonowe w wodach naturalnych Roztocza Zachodniego*. Wyd. UMCS, Lublin.
- Kadzikiewicz-Schoeneich M., Małecki J.J., 2002: *Wpływ zagospodarowania terenu na migrację miedzi i cynku w wodach podziemnych strefy płytkiego krążenia*, Prz. Geol., vol. 50, nr 10/2, str. 987-995.
- Kadzikiewicz-Schoeneich M., Małecki J.J., Gruszczyński T., 2005: *Procesy kształtujące skład chemiczny wód podziemnych w profilu badawczym Warszawa* [in:] *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, Toruń, 6-9.IX.2005, str. 309-315.
- Macioszczyk A., 1986: *Regionalne anomalie hydrogeochemiczne zachodniej części niecki mazowieckiej*, Biuletyn Geologiczny, t.30, str. 83-121.
- Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*, Wyd. Geol., Warszawa.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany*, Wyd. PWN, ISBN 83-01-13879-3, Wyd. I, Warszawa.
- Oficjalska H., Włostowski J., Pęczkowski B., Figiel Z., Kozina S., 1996: *Dokumentacja określająca warunki hydrogeologiczne dla ustanowienia stref ochronnych zbiornika wód podziemnych w utworach czwartorzędowych Doliny Środkowej Wisły GZWP nr 222*, PIG, Warszawa.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. 1999: *User's Guide to PHREEQC (version 2) – a Computer Program for Speciation, Batch – Reaction, One – Dimensional Transport, and Invers Geochemical Calculations*, Water – Resources investigations Report 99-4259, Denver.
- Polska Norma (PN-72/C-04545/08) - *Badania zawartości rozpuszczonego tlenu. Oznaczanie rozpuszczonego tlenu metodą elektrochemiczną z membranowym czujnikiem tlenowym*.
- 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*.
- Sienko M. J., Plane R. A., 1979: *Chemistry and applications*. McGraw-Hill, Inc.
- Weight W. D., Sonderegger J. L., 2000: *Manual of Applied Field Hydrogeology*, McGraw-Hill, Printed and bound by RR Donnelly & Sons Company, ISBN 0-07-069639-X, Wyd. I, New York.
- Witczak S., Adamczyk A., 1994: *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, tom I, Wiadomości ogólne*, Państw. Inspektorat Ochrony Środ., ISBN 83-85949-49-6, Wyd. I, Warszawa.

- Witczak S., Adamczyk A., 1995: *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, tom II, Metodyka opróbowania*, Państw. Inspektorat Ochrony Środ., ISBN 83-86676-26-4, Wyd. I, Warszawa.
- Witczak S., Kania J., 2004: *Szkolenie pracowników PSH w zakresie modelowania hydrogeochemicznego oddziaływań woda – skała programem PHPEEQC* (mat. szkoleniowe).