

Wpływ zagospodarowania terenu na migrację miedzi i cynku w wodach podziemnych strefy płytkiego krążenia

Monika Kadzikiewicz-Schoeneich*, Jerzy J. Małecki*

Influence of land use on migration of copper and zinc in groundwaters of shallow circulation zone. Prz. Geol., 50: 987–995.

Summary. The study of chemical changes in groundwaters by using microelements (copper, zinc) as pollution indicators for different land use types (urban agglomeration, farmland, protected area) has revealed that the land use type is not a decisive factor controlling migration of copper and zinc in shallow groundwaters. It has been also observed that when both metals studied are mostly supplied to the environments discussed by air precipitation, the geologic setting and associated character of hydrogeochemical environment play principal role in their migration.

Key words: zinc, copper, pollution loads, sorption parameters, migration intensity

W strefie aeracji zachodzi najintensywniejsze współdziałanie pomiędzy infiltrującymi wodami opadowymi, szkieletem gruntowym oraz fazą gazową występującą w porach skalnych. Procesy i reakcje zachodzące w omawianej strefie wpływają na zmienność składników zawartych w wodach przesiąkowych, co w efekcie końcowym znajduje swoje odbicie w kształtowaniu się chemizmu wód gruntowych strefy saturacji. Wyniki badań wielu autorów (Stumm & Morgan, 1981; Macioszczyk, 1989; Appelo & Postma, 1993; Fetter, 1994; Małecki, 1998) wykazały, że na tempo migracji zanieczyszczeń m.in. metali ciężkich (miedzi i cynku) w środowisku gleb, skał i wód podziemnych, zasadniczy wpływ mają: procesy sorpcyjne, procesy jonowymienne, procesy utleniająco-redukcyjne, procesy rozpuszczania i wytrącania minerałów oraz reakcje z udziałem substancji organicznej.

W celu uchwycenia zmienności stężeń miedzi i cynku w wodach podziemnych strefy płytkiego krążenia, do badań wytypowano poligony różniące się typem zagospodarowania terenu oraz wykształceniem osadów, o zbliżonych cechach klimatycznych, gdzie głównym „źródłem” dostarczania miedzi i cynku do środowiska wód podziemnych są opady atmosferyczne. W konsekwencji do badań wytypowano 3 poligony badawcze: pierwszy został zlokalizowany w centrum aglomeracji warszawskiej, drugi na obszarze rolniczym w miejscowości Kampinos, trzeci w terenie leśnym na stacji badawczej Granica, w obrębie obszaru chronionego przez Kampinoski Park Narodowy (ryc. 1).

Stacja Warszawa jest położona na Równinie Warszawskiej (zdenurowanej wysoczyźnie polodowcowej) na wysokości 112,5 m n.p.m. Pro-

fil geologiczny został rozpoznany szczegółowo do głębokości 9 m. Od góry występują osady antropogeniczne nasypowe o zmiennej miąższości, od 0,5 do ponad 1 m stanowi je gruz wymieszany z osadami piaszczystymi. Poniżej występuje pył piaszczysty o miąższości ok. 0,8 m oraz piasek gliniasty o miąższości 1,3 m. Utwory te od glin zwałowych zlodowacenia środkowopolskiego stadiału mazowiecko-podlaskiego, oddziela cienka warstwa piasków drobnych, białych o miąższości 0,5 m. Kompleks glin zwałowych ma miąższość 2,3 m. Poniżej występują osady piaszczyste: piaski drobne o miąższości 1,6 m, pod nimi zaś piaski pylaste o miąższości 1,8 m. Piaski pylaste stanowią poziom wodonośny, w którym zwierciadło wód w okresie badawczym 1999–2000 występowało na średniej głębokości 7,74 m p.p.t. (rzędna 104,76 m n.p.m.). Na badanej stacji w celu ujęcia wód podziemnych z pierwszej warstwy wodonośnej zainstalowano piezometr PCV o głębokości 9 m, zafiltrowany w przedziale 8,4 do 8,9 m p.p.t. Wody przesiąkowe ujmowano próbnikami podciśnieniowymi zainstalowanymi na różnych głębokościach. Próbnik W1 na głębokości — 0,47 m; W2 na 1,43 m; W3 na 1,83 m (ryc. 2).

Stacja Kampinos jest położona w strefie przykrajowej tarasu warszawsko-błońskiego na wysokości

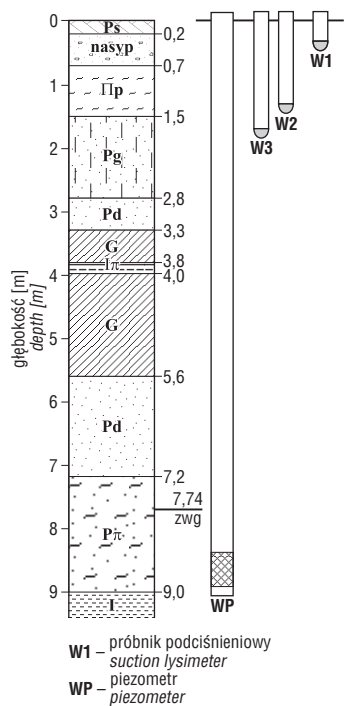


Ryc. 1. Lokalizacja poligonów badawczych

Fig. 1. Localization of study areas

87,5 m n.p.m. Środowisko geologiczne wód podziemnych rozpoznano szczegółowo do głębokości poniżej 5 m. Profil od góry tworzą osady piaszczyste o różnej granulacji, poza niewielkiej miąższości warstwą gleby (0,3 m), są to piaski średnioziarniste (0,6 m p.p.t.), następnie piaski gruboziarniste do 1,1 m p.p.t. przechodzące ponownie w piaski śred-

*Katedra Ochrony Środowiska i Zasobów Naturalnych, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; monika@geo.uw.edu.pl; malecki@geo.uw.edu.pl

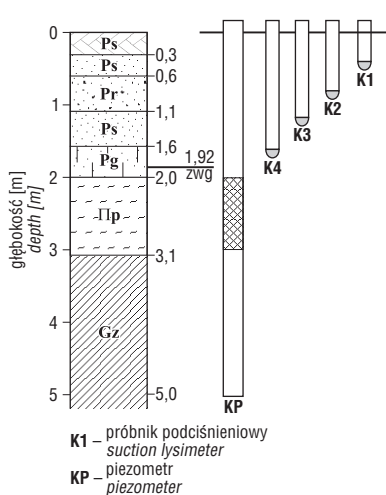


Ryc. 2. Profil geologiczny oraz schemat rozmieszczenia otworów do opróbowań hydrochemicznych. Stacja Warszawa (symbole wg PN-86/B-02480)

Fig. 2. Geologic profile and distribution pattern of boreholes for hydrochemical sampling. Warsaw station (after PN-86/B-02480)

wód w okresie 1999–2000 stabilizował się na 1,92 m p.p.t. (tj. rzędnej 85,58 m n.p.m.). Zwierciadło poziomu błońskiego ma charakter swobodny. Na wytypowanym poligonie badawczym w celu ujęcia wód podziemnych z warstwy wodonośnej zainstalowano piezometr PCV o głębokości 5 m, zafiltrowany od 2,0 do 2,8 m p.p.t. Wody przesiąkowe ujmowano próbnikami podciśnieniowymi zainstalowanymi na głębokościach: próbnik K1 na 0,55 m; K2 na 0,95 m; K3 na 1,30 m; oraz K4 na 1,75 m (ryc. 3).

Stacja Granica jest położona na tarasie nadzalewowym kampinoskim na wysokości 72,5 m n.p.m. Profil geologiczny, szczegółowo rozpoznany do głębokości 4,5 m, w całości jest zbudowany z osadów piaszczystych. Od powierzchni terenu do głębokości 0,5 m p.p.t. występują piaski średnioziarniste przechodzące w piaski drobnoziarniste, które ze względu na zróżnicowanie barwy zostały w opisie rozdzielone (0,5–1,3 m p.p.t.). W przedziale 1,3–1,6 m p.p.t. ponownie występują piaski średnioziarniste, a następnie, aż do 4,5 m kompleks piasków drobnoziarnistych, w obrębie których posadowiony jest filtr. Poziom zwierciadła wód w okresie 1999–2000 występował na średniej głębokości 1,81 m p.p.t. (rzędnej 72,5 m n.p.m.). Zwierciadło wód podziemnych tarasu kampinoskiego ma charakter swobodny. Wody podziemne do badań ujmowano piezometrem PCV o głębokości 4,3 m zafiltrowanym w przedziale 3,0 do 3,8 m p.p.t., natomiast wody przesiąkowe próbnikami podciśnieniowymi



Ryc. 3. Profil geologiczny oraz schemat rozmieszczenia otworów do opróbowań hydrochemicznych. Stacja Kampinos

Fig. 3. Geologic profile and distribution pattern of boreholes for hydrochemical sampling. Kampinos station

nioziarniste (1,6 m p.p.t.) i piaski gliniaste (2 m p.p.t.). Pod piaskami gliniastymi występują pyły piaszczyste o miąższości 1,1 m, stanowiące warstwę wodonośną, w której poziom zwierciadła

zainstalowanymi na głębokościach: próbnik G1 na 0,66 m; G2 na 1,11 m; G3 na 1,24 m oraz G4 na 1,36 m (ryc. 4).

Metodyka

Na wszystkich wytypowanych do badań stacjach określano właściwości fizykochemiczne wód opadowych i podziemnych oraz poddano analizie gleby i skały. W celu pełnej charakterystyki badanych środowisk wykonano oznaczenia:

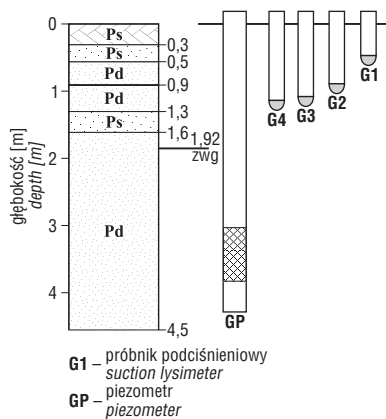
- składu mineralnego metodą analizy rentgenostrukturalnej jakościowej oraz derywatograficznej (Kościółko & Wyrwicki, 1996),
- odczynu gleb i skał z uwzględnieniem wymagań najnowszej normy PN-ISO 10390 „Jakość gleb — oznaczanie pH”,
- zawartości węglanów metodą Scheiblera (PN-88/B-04481),
- zawartości substancji organicznej metodą strat prażenia oraz metodą Tiurina (PN-88/B-04481),
- kationów wymiennych i pojemności wymiany kationowej całkowitej według metody Mehlicha z modyfikacjami Kociałkowskiego i in.

- (1984),
- zawartości Fe(ox), Mn(ox), Al(ox), Cu(ox), i Zn(ox) metodą McLaren i Crawforda (1973a) oraz Grzebisza i in. (1997),
- zawartości miedzi i cynku w badanych glebach i skałach z wykorzystaniem wody królewskiej (HCl : HNO₃ jak 1:3; Kociałkowski i in., 1999).

Analizy składu chemicznego wód obejmowały oznaczenia rozpuszczonych substancji w wodach opadowych, przesiąkowych i gruntowych. Oznaczenia wykonano zgodnie z *Katalogiem wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania* (Witczak & Adamczyk, 1995).

Przy oznaczeniach anionów i kationów stosowano metody:

- HCO₃⁻ miareczkową z użyciem 0,05 N HCl, przy wskaźniku zieleni bromokrezolowej,
- Cl⁻ miareczkową z użyciem 0,05 N AgNO₃, przy wskaźniku dwuchromianie potasu,
- NO₃⁻ i SO₄²⁻, przy użyciu spektrofotometru firmy HACH (USA) z wykorzystaniem testów poduszkowych,
- K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ przy użyciu atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) firmy



Ryc. 4. Profil geologiczny oraz schemat rozmieszczenia otworów do opróbowań hydrochemicznych. Stacja Granica

Fig. 4. Geologic profile and distribution pattern of boreholes for hydrochemical sampling. Granica station

Tab. 1. Wybrane parametry fizykochemiczne badanych gleb i skał

Table 1 Selected physico-chemical parameters of examined soils and rocks (pH, concentrations of carbonates, organic matter and amorphous Al, Fe, Mn, Cu and Zn compounds)

	Przedział głębokości, m	Odczyn, pH	Zawartość węglanów, %	Zawartość substancji organicznej, %	Al(ox) mmol./kg	Fe(ox) mmol./kg	Mn(ox) mmol./kg	Cu(ox) mmol./kg	Zn(ox) mmol./kg
Stacja Warszawa	0–0,2	7,36	0,01	1,75	1,41	15,07	4,29	0,39	2,89
	0,2–0,7	7,58	5,25	0,32	0,96	15,45	1,91	0,35	4,23
	0,7–1,5	7,41	0,17	2,11	1,10	12,09	3,28	0,17	0,94
	1,5–2,8	7,15	0,06	1,41	0,58	14,41	0,52	0,07	0,27
	2,8–3,3	6,88	0	0,54	0,49	4,22	0,09	0,15	0,12
	3,3–3,8	6,11	0,03	2,24	1,09	17,49	1,28	0,19	0,20
	3,8–4,0	5,68	0,02	2,78	1,45	16,42	0,94	0,39	0,20
Stacja Kampinos	0–0,3	5,12	0,14	1,77	0,54	7,38	1,11	0,28	0,39
	0,3–0,6	6,25	0,26	0,51	0,45	5,41	0,82	0,05	0,23
	0,6–1,1	6,92	0	0,59	0,39	5,54	0,26	0,07	0,24
	1,1–1,6	6,91	0	1,09	0,50	8,28	0,43	0,29	0,10
	1,6–2,0	6,85	0,02	1,16	0,58	8,93	0,43	0,09	0,12
	2,0–2,7	7,51	0,82	1,43	0,62	11,71	0,84	0,45	0,11
	2,7–5,0	7,65	18,3	4,1	0,75	11,42	2,03	0,24	0,12
Stacja Granica	0–0,3	4,31	0	1,75	1,48	7,59	1,01	0,05	0,23
	0,3–0,5	4,52	0	1,11	1,50	6,33	0,24	0,06	0,08
	0,5–0,9	4,9	0	0,64	0,86	2,48	0,05	0,03	0,05
	0,9–1,3	5,24	0	0,39	0,47	1,83	0,05	0,03	0,13
	1,3–1,6	5,48	0	0,37	0,34	1,83	0,03	0,03	0,13

PERKIN-ELMER ze wzbudzeniem w płomieniu (FAAS), dodatkowo mikroskładniki sprawdzano metodą ze wzbudzeniem w kuwecie grafitowej (GFAAS).

Wyniki badań

Gleby i skały

Na potrzeby pełnej charakterystyki badanych środowisk istotne było określenie przedstawionych parametrów charakteryzujących badane skały, ze względu na ogromny wpływ fazy stałej w kształtowaniu chemizmu wód infiltrujących przez strefę aeracji, jak również wód w strefie pełnego nasycenia.

Na stacji Warszawa, w całym badanym profilu występują zmienne litologicznie osady, od piaszczystych w górnej jego części, po gliniaste w dolnej. Dodatkowo pod warstwą gleby do głębokości 0,7 m występują nasypowe utwory antropogeniczne. Wśród minerałów budujących fazę stałą w całym profilu dominują kwarc i skalenie, podrzędnie występuje kalcyt, syderyt, a wśród minerałów ilastych beidellit i kaolinit. Odczyn badanych gleb i skał w górnej części profilu słabo zasadowy zmienia się wraz z głębokością w obojętny aż po słabo kwaśny w jego dolnej części (tab. 1). Zawartość węglanu wapnia w całym badanym profilu, poza warstwą utworów antropogenicznych, jest bardzo mała i nieznacznie zwiększa się w obrębie osadów gliniastych i ilastych (tab. 1). Znaczna zawartość sub-

stancji organicznej została stwierdzona w przypowierzchniowej warstwie, w osadach pylastych oraz gliniastych i ilastych (tab. 1). Kompleks sorpcyjny w badanych glebach i skałach, obok substancji organicznej oraz minerałów ilastych, budują amorficzne postaci żelaza podrzędnie manganu i glinu (tab. 1). W kompleksie wymiennym dominują jony wapnia, podrzędnie magnezu, potasu i sodu. W górnej części profilu nie stwierdzono występowania wodoru wymiennego, występuje on w dolnej części (tab. 2). Stwierdzono, że zawartość miedzi i cynku jest wyższa w przypowierzchniowej strefie (glebie) oraz w osadach występujących od głębokości 3,3 m zawierających znaczne ilości, m.in. frakcji ilowej. Zawartość cynku w fazie stałej omawianego profilu jest zdecydowanie większa niż miedzi.

Na stacji Kampinos w górnej części profilu występują osady piaszczyste, poniżej występują osady pylaste i gliniaste. Wśród minerałów budujących fazę stałą w całym profilu dominują kwarc i skalenie, podrzędnie występuje kalcyt, syderyt a wśród minerałów ilastych beidellit i kaolinit. Odczyn badanych gleb i skał w górnej części profilu od słabo kwaśnego zmienia się wraz z głębokością do słabo zasadowego (tab. 1). Zawartość węglanów w górnej części profilu jest mała, natomiast w dolnej części od głębokości 2,7 m p.p.t. wzrasta (tab. 1). Wysokie zawartości substancji organicznej związane są z przypowierzchniową warstwą (glebą) oraz osadami w dolnej części profilu (tab. 1). Kom-

Tab. 2 Zawartość kationów wymiennych oznaczona metodą Mehlicha

Table 2. Concentrations of exchange cations determined with a Mehlich's method

Stacja	Przedział głębokości, m	Ca – ex cmol./kg	Mg – ex cmol./kg	K – ex cmol./kg	Na – ex cmol./kg	Hw ⁺ cmol./kg	Hw ⁺ + S zasad cmol./kg	CEC – Ba cmol./kg
Warszawa	0–0,2	10,02	0,58	0,61	0,08	nd	11,29	12,92
	0,2–0,7	9,97	0,61	0,42	0,09	nd	11,09	5,09
	0,7–1,5	9,29	0,83	0,29	0,29	nd	10,05	7,58
	1,5–2,8	6,12	1,01	0,35	0,43	0,34	7,91	6,02
	2,8–3,3	3,51	0,47	0,31	0,33	0,02	4,64	4,46
	3,3–3,8	11,44	2,35	0,61	0,54	0,56	15,50	19,46
	3,8–4,0	15,09	2,84	0,83	0,92	0,95	20,63	23,59
Kampinos	0–0,3	4,18	0,28	0,39	0,15	0,60	5,60	5,55
	0,3–0,6	2,11	0,28	0,28	0,12	0,15	2,94	2,61
	0,6–1,1	1,75	0,36	0,19	0,33	0,02	2,65	2,17
	1,1–1,6	2,52	0,51	0,18	0,35	0,06	3,62	3,61
	1,6–2,0	4,11	0,71	0,19	0,29	0,09	5,39	4,87
	2,0–2,7	6,63	1,11	0,21	0,31	nd	8,26	7,03
	2,7–5,0	11,08	1,52	0,41	0,27	nd	13,28	12,17
Granica	0–0,3	0,85	0,11	0,06	0,06	1,94	3,02	5,78
	0,3–0,5	0,74	0,09	0,04	0,06	0,62	1,55	3,32
	0,5–0,9	0,89	0,11	0,04	0,05	0,49	1,58	2,04
	0,9–1,3	0,87	0,12	0,04	0,12	0,12	1,27	1,33
	1,3–1,6	0,89	0,11	0,05	0,05	0,56	1,66	1,39

pleks sorpcyjny w badanych glebach i skałach obok substancji organicznej oraz minerałów ilastych budują amorficzne postaci żelaza, podrzędnie manganu i glinu (tab. 1). W kompleksie wymiennym dominują jony wapnia oraz magnezu, których zawartość wraz z głębokością

rośnie, podrzędnie występuje potas i sód. W górnej części profilu stwierdzono występowanie wodoru wymiennego, który wraz z głębokością zanika (tab. 2). Oznaczona zawartość cynku w badanym profilu wskazuje na znaczne zawartości tego pierwiastka w przypowierzchniowej strefie (glebie) oraz w osadach występujących od głębokości 1,6 do 5,0 m. W przypadku miedzi, najwyższe zawartości stwierdzono w strefie przypowierzchniowej, poniżej wykazuje ona bardzo wyrównane zawartości (tab. 3).

Tab. 3. Zawartość miedzi i cynku oznaczona metodą wody królewskiej

Table 3. Concentrations of copper and zinc determined with an aqua regia method

Stacja	Przedział głębokości, m	S ₀ -Cu, mmol./kg	S ₀ -Zn, mmol./kg
Warszawa	0–0,2	0,63	4,77
	0,2–0,7	0,64	7,77
	0,7–1,5	0,20	0,76
	1,5–2,8	0,27	0,50
	2,8–3,3	0,05	0,17
	3,3–3,8	0,54	1,58
	3,8–4,0	0,50	1,89
Kampinos	0–0,3	0,05	0,53
	0,3–0,6	0,05	0,25
	0,6–1,1	0,04	0,05
	1,1–1,6	0,07	0,17
	1,6–2,0	0,08	0,31
	2,0–2,7	0,23	0,57
	2,7–5,0	0,51	1,30

S₀— zawartość pierwiastka w skałe

Na stacji Granica profil geologiczny w całości tworzą osady piaszczyste. Wśród minerałów budujących fazę stałą w całym profilu dominują kwarc i skalenie, śladowo stwierdzono minerały ilaste. Odczyn badanych gleb i skał w górnej części profilu jest kwaśny, w dolnej części profilu zmienia się na słabo kwaśny (tab. 1). Stwierdzono brak węglanów w całym profilu. Substancja organiczna występuje jedynie w przypowierzchniowej warstwie gleby (tab. 1). Bardzo słabo wykształcony kompleks sorpcyjny w badanych glebach i skałach obok substancji organicznej budują amorficzne postaci żelaza i glinu (tab. 1). W kompleksie wymiennym dominuje wodór wymienny oraz jony wapnia. Zawartości kationów wymiennych profilu w Granicy, pomimo bardzo niskich stężeń, wykazują stabilne wartości na wszystkich omawianych głębokościach (tab. 2). Oznaczona zawartość cynku i

Tab. 4. Średnie stężenia makro- i mikroelementów w wodach opadowych, n = 220
Table 4. Mean concentrations of macro- and microelements in precipitation waters, n = 220

Stacja Warszawa										
Jednostki	Aniony				Kationy					
	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Mg/dm ³	8,80	11,91	7,34	9,78	5,88	1,03	9,63	0,25	0,081	0,369
mmol _e /dm ³	0,144	0,248	0,207	0,158	0,256	0,026	0,481	0,021	0,003	0,011
Stacje Kampinos i Granica										
Jednostki	Aniony				Kationy					
	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Mg/dm ³	1,92	4,73	3,34	7,78	5,65	0,69	1,44	0,25	0,043	1,727
mmol _e /dm ³	0,031	0,098	0,094	0,125	0,246	0,018	0,072	0,021	0,001	0,053

Tab. 5. Średnie wartości parametrów fizykochemicznych w badanych wodach podziemnych, stacja Warszawa n = 300
Table 5. Mean values of physico-chemical parameters in examined groundwaters, Warsaw station, n = 300

Rodzaj wód		PEW mS/cm	Eh mV	Odczyn pH
Wody strefy aeracji	W1	1,037	68	7,36
	W2	0,902	114	7,42
	W3	0,849	123	7,43
Wody strefy saturacji	WP	0,825	91	7,40

miedzi w badanym profilu wskazuje na znaczne zawartości tego pierwiastka w przypowierzchniowej strefie glebowej (tab. 3).

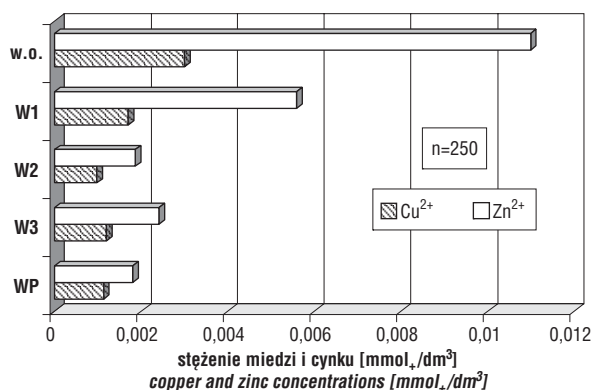
Opady atmosferyczne

Skład chemiczny opadów atmosferycznych kształtowany jest pod wpływem szeregu czynników i procesów klimatycznych, wpływu naturalnych procesów zachodzących na powierzchni Ziemi, a także oddziaływań antropogenicznych. W podjętym zagadnieniu badawczym, opady atmosferyczne stanowią główne źródło dostarczania metali ciężkich, miedzi i cynku do badanych środowisk. Dlatego bardzo istotne było określenie ładunków zanieczyszczeń wnoszonych wraz z nimi do podłoża.

W przypadku wód opadowych badania prowadzono w dwóch obszarach. Na stacji Warszawa — reprezentującej aglomerację miejską oraz na stacji Granica, charakteryzującej obszar chroniony Kampinoskiego Parku Narodowego oraz jego otuliny.

Pomimo niezbyt dużych odległości pomiędzy dwoma omawianymi regionami (ok. 30 km), chemizm opadów oraz parametry fizykochemiczne są zróżnicowane. Ogólnie, badane wody opadowe charakteryzują się niską zawartością rozpuszczonych składników, o czym świadczą wartości przewodnictwa elektrolitycznego. Średnia wartość tego parametru, w rejonie warszawskim wynosiła 0,083 mS/cm, zaś w rejonie kampinoskim zaledwie 0,061 mS/cm. Wartości średnie odczynu badanych wód opadowych wykazują charakter zdecydowanie kwaśny dla obu badanych rejonów warszawskiego i kampinoskiego. Wody opadowe odznaczają się wysoką reaktywnością, powodując zakwaszenie środowiska. Najniższe odnotowane wartości odczynu wód opadowych dla obu stacji wahały się w granicach 3,61–3,64 pH, najwyższe natomiast dla stacji w Warszawie wynosiły 7,57 pH, a dla stacji w **Kampinosie i Granicy** 6,44 pH.

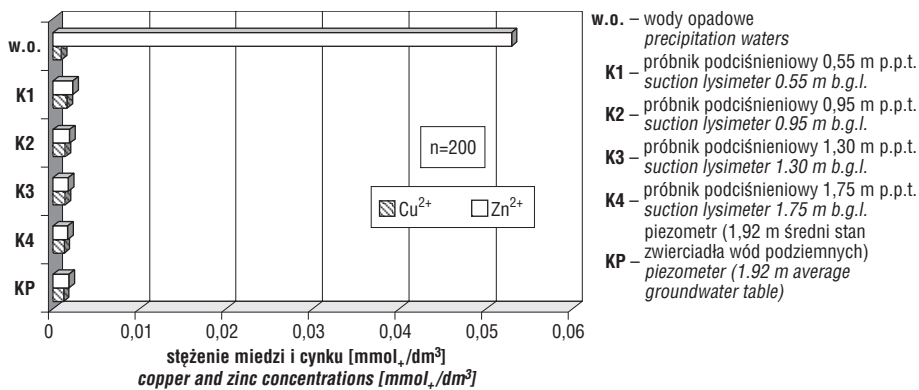
Dominujący udział w składzie jonowym wód opadowych obu rejonów warszawskiego i kampinoskiego wykazują jony siarczanowe, azotanowe i chlorkowe, a także jony wapnia i sodu. Należy zwrócić uwagę, że w stosunku



- w.o. – wody opadowe precipitation waters
- W1 – próbnik podciśnieniowy 0,47 m p.p.t. suction lysimeter 0.47 m b.g.l.
- W2 – próbnik podciśnieniowy 1,43 m p.p.t. suction lysimeter 1.43 m b.g.l.
- W3 – próbnik podciśnieniowy 1,83 m p.p.t. suction lysimeter 1.83 m b.g.l.
- WP – piezometr (7,74 m średni stan zwierciadła wód podziemnych) piezometer (7.74 average groundwater table)

Ryc. 5. Zmiany stężeń miedzi i cynku w wodach w zależności od głębokości opróbowania. Stacja Warszawa

Fig. 5. Changes in copper and zinc concentrations in relation to sampling depth. Warsaw station



Ryc. 6. Zmiany stężeń miedzi i cynku w wodach w zależności od głębokości opróbowania. Stacja Kampinos, n = 200

Fig. 6. Changes in copper and zinc concentrations in relation to sampling depth. Kampinos station, n = 200

do niektórych makroskładników, np. magnezu zawartość mikroskładników jest dość wysoka, dotyczy to przede wszystkim cynku (tab. 4). Zdecydowanie wyższy udział poszczególnych składników dla stacji w Warszawie, jest wynikiem dodatkowego wzbogacania opadu atmosferycznego w składniki emitowane z nad obszaru miasta. Nad obszarami miejskimi obserwowane jest zdecydowanie wyższe zapylenie. Zapylenie to ma wpływ na dostarczanie zwiększonych ilości składników mineralnych do atmosfery, m.in. miedzi i cynku, które w wyniku zachodzących reakcji i procesów w efekcie finalnym wzbogacają opady atmosferyczne, a pośrednio wody podziemne.

W wodach opadowych zawartości miedzi i cynku podlegają ciągłym zmianom. Wzbogacenia wód opadowych w omawiane metale odbywają się równocześnie dla obu stacji, z tym że ilościowo są one zdecydowanie różne. Średnie ładunki zanieczyszczeń miedzi i cynku wnoszone do podłoża na badanych stacjach wynoszą odpowiednio: w rejonie warszawskim Cu–3,27 kg/km²/miesiąc; Zn–14,88 kg/km²/miesiąc, w rejonie kampinoskim Cu–2,10 kg/km²/miesiąc; Zn–84,34 kg/km²/miesiąc. Metale miedź i cynk zawarte w opadach atmosferycznych w głównej mierze pochodzą ze „źródeł” emisji dalekiego zasięgu, co potwierdziły badania ich zawartości w wodach opadowych rejonu kampinoskiego oraz warszawskiego. Jedynie w opadach atmosferycznych ze stacji Warszawa stwierdzono niewielkie stężenia miedzi pochodzącej z lokalnych ognisk zanieczyszczeń aglomeracji warszawskiej.

Wody podziemne

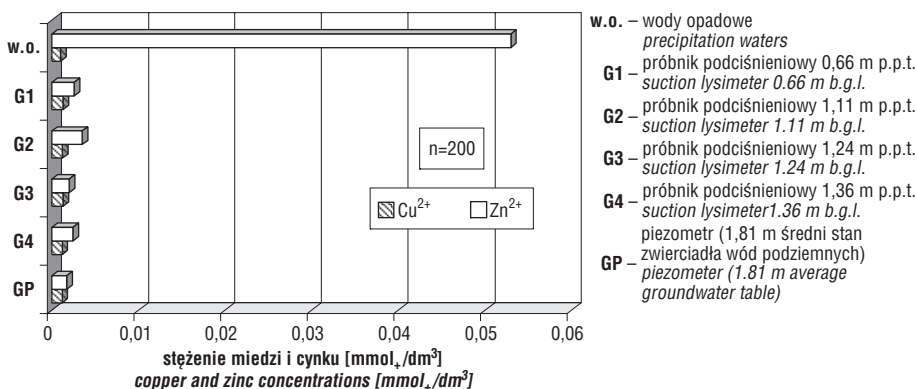
Prowadzone badania hydrochemiczne wód podziemnych w rejonie warszawskim i kampinoskim dotyczyły

określenia parametrów fizykochemicznych oraz zawartości makro- i mikroskładników.

Na stacji Warszawa przewodnictwo elektrolityczne właściwe wykazywało dość stabilne wartości w wodach strefy aeracji i saturacji, wskazując na niewielkie zmiany zawartości rozpuszczonych w nich składników. Potencjał utleniająco-redukcyjny w strefie aeracji i saturacji, wskazuje wyraźnie na panujące tu warunki utleniające. Wartości odczynu badanych wód poligonu warszawskiego wskazują, że w całym profilu mamy do czynienia z wodami słabo zasadowymi (tab. 5).

Na stacji w Warszawie, dominujący udział w wodach podziemnych mają jony: wodorowęglanowy oraz wapniowy, które wyznaczają główny typ hydrochemiczny. Dodatkowo, w zależności od głębokości opróbowania, znaczący udział w typie hydrochemicznym wykazują jony siarczanowy i sodowy. Dość znaczne zmiany udziału poszczególnych jonów w strefie aeracji w zależności od głębokości opróbowania świadczą o dużym wpływie fazy stałej na kształtowanie chemizmu wód podziemnych (tab. 6).

Badane mikroskładniki w wodach podziemnych zarówno w przypadku miedzi, jak i cynku wykazywały zdecydowane obniżenie stężeń wraz z głębokością. W wodach opadowych miedź występowała średnio w stężeniach 0,081 mg/dm³, w strefie przypowierzchniowej w wodach podziemnych oznaczono tylko 0,054 mg/dm³, ilość ta wraz z głębokością malała oscylując wokół wartości 0,031–0,038 mg/dm³ (ryc. 5). Odpowiednio średnia zawartość cynku w wodach opadowych na stacji w Warszawie wynosiła 0,369 mg/dm³, a w pierwszym, najpłytszym próbniku zanotowano stężenie cynku w ilości 0,183 mg/dm³, natomiast w wodach podziemnych strefy saturacji 0,059 mg/dm³ (ryc. 5).



Ryc. 7. Zmiany stężeń miedzi i cynku w wodach w zależności od głębokości opróbowania. Stacja Granica, n = 200

Fig. 7. Changes in copper and zinc concentrations in relation to sampling depth. Granica station, n = 200

Tab. 6. Wartości średnie stężeń makro- i mikrośladowości w wodach podziemnych z okresu badawczego, n=1000. Stacja Warszawa

Table 6. Mean concentrations of macro- and microelements in groundwaters during investigation period, n=1000, Warsaw station

Rodzaj wód		Jednostki	Aniony				Kationy					
			HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Wody strefy aeracji	W1	mg/dm ³	460,85	96,98	34,90	10,57	50,45	1,16	134,07	24,75	0,054	0,183
		mmol./dm ³	7,551	2,019	0,984	0,170	2,194	0,030	6,693	2,035	0,002	0,006
	W2	mg/dm ³	490,30	52,65	7,89	10,30	31,58	0,72	139,54	15,16	0,031	0,061
		mmol./dm ³	8,034	1,096	0,223	0,166	1,373	0,018	6,966	1,247	0,001	0,002
	W3	mg/dm ³	440,13	102,28	11,29	16,77	37,82	0,75	141,82	14,24	0,038	0,079
		mmol./dm ³	7,212	2,129	0,318	0,270	1,645	0,19	7,080	1,171	0,001	0,002
Wody strefy saturacji	WP	mg/dm ³	327,57	92,24	58,68	19,43	56,99	0,82	120,64	10,27	0,036	0,059
		mmol./dm ³	5,367	1,920	1,655	0,313	2,479	0,021	6,023	0,845	0,001	0,002

W omawianym profilu w Warszawie chemizm wód przesiąkowych w najpłytszej strefie (do głębokości ok. 0,5 m) jest kształtowany w znacznym stopniu przez opady atmosferyczne, w głębszej części strefy aeracji wpływ zdecydowanie przejmującej faza stała. Natomiast w strefie saturacji chemizm wód kształtują nie tylko wody pochodzące z bezpośredniej infiltracji, ale w znacznej mierze wody dopływające lateralnie zasilane z innych obszarów alimentacyjnych.

Tab. 7. Średnie wartości parametrów fizykochemicznych w badanych wodach podziemnych, stacja Kampinos n = 255

Table 7. Mean values of physico-chemical parameters in examined groundwaters, Kampinos station, n = 255

Rodzaj wód		PEWmS/cm	EhmV	Odczyn pH
Wody strefy aeracji	K1	1,706	57	7,10
	K2	2,135	46	7,17
	K3	2,348	53	6,94
	K4	2,525	47	7,00
Wody strefy saturacji	KP	1,622	-10	7,25

Na stacji Kampinos wartości przewodnictwa elektrolitycznego właściwego w badanych wodach podziemnych, w strefie aeracji wykazują stopniowy wzrost wartości wraz z głębokością od 1,706 do 2,525 mS/cm (tab. 7). Potencjał utleniająco-redukcyjny w strefie aeracji wykazuje dość wyrównane wartości od 46 do 57 mV, co świadczy o panujących tu warunkach utleniających. Pomierzone wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego w piezometrze, w całym okresie badawczym wykazywały niskie wartości świadczące o panujących w wodach strefy saturacji warunkach granicznych pomiędzy strefą utleniającą a redukcyjną. Średnia wartość Eh z okresu badawczego dla tych wód wynosiła —10 mV. W omawianym profilu mamy do czynienia z wodami słabo zasadowymi i obojętnymi.

Dominujący udział w składzie jonowym wód podziemnych strefy płytkiego krążenia na stacji w Kampinosie, wykazują przede wszystkim jony chlorkowy, siarczanowy i wodorowęglanowy, wśród kationów sód i wapń (tab. 8).

Badane mikrośladowości wykazywały zarówno w przypadku miedzi, jak i cynku zdecydowane obniżanie ich zawartości wraz z głębokością (ryc. 6). W wodach opadowych miedź występo-

Tab. 8. Wartości średnie stężeń makro- i mikrośladowości w wodach podziemnych z okresu badawczego, n = 850. Stacja Kampinos

Table 8. Mean concentrations of macro- and microelements in groundwaters during investigation period, n = 850, Kampinos station

Rodzaj wód		Jednostki	Aniony				Kationy						
			HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	
Wody strefy aeracji	K1	mg/dm ³	113,08	413,71	284,96	8,25	296,15	27,13	86,81	13,43	0,052	0,075	
		mmol./dm ³	1,853	8,612	8,038	0,133	12,882	0,694	4,334	1,104	0,002	0,002	
	K2	mg/dm ³	159,64	387,74	385,28	12,34	379,74	21,39	83,62	15,06	0,046	0,063	
		mmol./dm ³	2,616	8,071	10,868	0,199	16,517	0,547	4,175	1,239	0,001	0,002	
	K3	mg/dm ³	219,83	535,39	397,04	15,12	361,84	19,59	153,27	30,88	0,046	0,058	
		mmol./dm ³	3,602	11,145	11,200	0,244	15,739	0,501	7,652	2,540	0,001	0,002	
		mg/dm ³	355,77	486,35	417,62	13,45	346,10	3,81	215,63	30,76	0,044	0,057	
	Wody strefy saturacji	KP	mmol./dm ³	5,829	10,124	11,781	0,217	15,055	0,098	10,765	2,530	0,001	0,002
			mg/dm ³	356,22	191,07	293,56	19,65	93,34	1,37	243,54	30,72	0,041	0,062
		mmol./dm ³	5,837	3,977	8,281	0,317	4,060	0,035	12,159	2,526	0,001	0,002	

wała w stężeniach średnio 0,043 mg/dm³, a w wodach podziemnych strefy przypowierzchniowej średnio 0,052 mg/dm³. Ilość Cu²⁺ wraz z głębokością malała oscylując wokół wartości 0,041–0,046 mg/dm³. Średnia zawartość cynku w wodach opadowych wynosiła 1,727 mg/dm³. W pierwszym, najpłytszym próbniku stężenie cynku wynosiło 0,075 mg/dm³, natomiast w wodach podziemnych strefy saturacji 0,062 mg/dm³. W głębszych próbnikach strefy aeracji cynk występował w stężeniach od 0,063 do 0,057 mg/dm³.

Wody podziemne strefy płytkiego krążenia, na stacji w Kampinosie charakteryzują się podwyższoną ogólną mineralizacją. Na kształtowanie się chemizmu wód przesiąkowych zdecydowany wpływ ma faza stała badanego profilu. Wody opadowe oddziałują wyłącznie na wody najpłytszej strefy, głównie poprzez wnoszenie ładunków miedzi i cynku do podłoża. Zn i Cu są intensywnie sorbowane w fazie stałej, dlatego ich ilość w wodach podziemnych zdecydowanie maleje wraz z głębokością.

Na stacji Granica wartości przewodnictwa elektrolitycznego właściwego wód wskazują na nieznaczny stopniowy spadek zawartości rozpuszczonych składników wraz z głębokością. Wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego w strefie aeracji ulegają nieznacznemu spadkowi wraz z głębokością, od 207 do 166 mV, natomiast w strefie saturacji wartość Eh jest zbliżona do wód w najpłytszych próbnikach podciśnieniowych i wynosi 192 mV. Wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego w wodach podziemnych badanej stacji, wskazują na występowanie wyraźnie utleniających warunków. Średnie wartości odczynu wskazują, że w całym profilu mamy doczynienia z wodami słabo kwaśnymi. Obserwowane zmiany odczynu wraz z głębokością wykazują jego wzrost, od wartości 4,76 pH w strefie najpłytszego próbnika podciśnieniowego do 5,44 pH w najgłębszym i 5,23 pH w strefie saturacji (tab. 9).

Tab. 9. Średnie wartości parametrów fizykochemicznych w badanych wodach podziemnych, stacja Granica n = 255

Table 9. Mean values of physico-chemical parameters in examined groundwaters, Granica station, n = 255

Rodzaj wód		PEW mS/cm	Eh mV	Odczyn PH
Wody strefy aeracji	G1	0,073	207	5,09
	G2	0,074	176	5,56
	G3	0,065	163	5,80
	G4	0,063	166	5,65
Wody strefy saturacji	GP	0,063	192	5,48

Dominujący udział w wodach podziemnych odgrywiają trzy jony: siarczanowy, wapniowy oraz sodowy, które wyznaczają główny typ hydrochemiczny. Dodatkowo w zależności od głębokości opróbowania, znaczący udział w typie hydrochemicznym wykazują jony azotanowy i wodorowęglanowy. Mineralizacja wód podziemnych na omawianej stacji jest tylko o połowę większa od mineralizacji wód opadowych i waha się w granicach 55–59 mg/dm³.

Badane mikroskładniki w wodach podziemnych, wykazywały w przypadku miedzi obniżanie zawartości wraz z głębokością (ryc. 7). Analogiczna tendencja występuje w przypadku wód podziemnych stacji w Warszawie i Kampinosie, gdzie wysokie stężenia obu pierwiastków w wodach opadowych, wnoszone do podłoża wraz z głębokością ulegają znacznemu obniżeniu. Miedź w analizowanych wodach opadowych występowała w stężeniach średnio 0,043 mg/dm³, w strefie przypowierzchniowej w wodach podziemnych 0,040 mg/dm³. Ilość ta wraz z głębokością malała oscylując wokół wartości 0,035–0,041 mg/dm³. Średnia zawartość cynku w wodach opadowych na stacji w Granicy wynosiła 1,727 mg/dm³. W pierwszym, najpłytszym próbniku zanotowano stężenie cynku w ilości 0,084 mg/dm³, generalnie jego zawartość nieznacznie

Tab. 10. Wartości średnie stężeń makro- i mikroskładników w wodach podziemnych z okresu badawczego, n = 850. Stacja Granica

Table 10. Mean concentrations of macro- and microelements in groundwaters during investigation period, n = 850, Granica station

Rodzaj wód	Jednostki	Aniony				Kationy							
		HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺		
Wody strefy aeracji	G1	mg/dm ³	5,56	20,50	4,96	7,64	3,67	0,49	11,55	0,43	0,040	0,084	
		mmol./dm ³	0,091	0,427	0,140	0,123	0,160	0,013	0,576	0,036	0,001	0,003	
		mmol./dm ³	0,179	0,185	0,063	0,138	0,134	0,010	0,390	0,029	0,001	0,002	
	G3	mg/dm ³	7,67	17,01	4,85	11,79	5,84	1,27	10,28	0,54	0,038	0,113	
		mmol./dm ³	0,126	0,354	0,137	0,190	0,254	0,032	0,513	0,045	0,001	0,003	
	G4	mg/dm ³	8,58	14,66	3,95	10,66	4,37	0,75	9,61	0,42	0,041	0,065	
		mmol./dm ³	0,141	0,305	0,111	0,172	0,190	0,019	0,480	0,034	0,001	0,002	
	G5	mg/dm ³	8,67	18,01	5,62	7,58	4,61	0,59	10,82	0,56	0,037	0,078	
		mmol./dm ³	0,142	0,375	0,159	0,122	0,200	0,015	0,540	0,047	0,001	0,002	
	Wody strefy saturacji	GP	mg/dm ³	15,99	14,93	3,68	7,07	5,79	2,74	8,85	0,47	0,037	0,056
			mmol./dm ³	0,262	0,311	0,104	0,114	0,252	0,070	0,442	0,038	0,001	0,002

obniżała się wraz z głębokością. W wodach podziemnych strefy saturacji występowało zaledwie 0,056 mg Zn/dm³.

Największą indywidualnością charakteryzują się wody podziemne ze stacji w Granicy.

Są to wody najslabiej zmineralizowane, o dość dużych wahaniami składu chemicznego na poszczególnych głębokościach opróbowania. Chemizm badanych wód w znacznym stopniu jest kształtowany pod wpływem oddziaływania wód opadowych. Miedź i cynk w wodach podziemnych na tej stacji występuje w najwyższych stężeniach. Tak duże zawartości tych metali są spowodowane znacznym ładunkiem zanieczyszczeń wnoszonym do podłoża z opadami atmosferycznymi, a także stosunkowo małymi możliwościami sorpcyjnymi i buforowymi fazy stałej budującej badany profil.

Podsumowanie i wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań prezentowane na tle procesów kształtujących skład chemiczny płytkich wód podziemnych, pozwoliły na rozpoznanie migracji miedzi i cynku w obszarach o różnym charakterze użytkowania. Stwierdzono, że na:

— **stacji Warszawa** w przypowierzchniowej strefie profilu dominują reakcje rozpuszczania kalcytu, dolomitu, gipsu, albitu, illitu oraz gazowego dwutlenku węgla i amorficznej postaci wodorotlenku glinu. W głębszych partiach są rozpuszczane głównie dolomit i beidellit, co powoduje wzrost aktywności jonów Mg²⁺ w roztworze oraz podstawianie w kompleksie wymiennym w miejsce jonów wapnia, sodu i potasu. Kompleks sorpcyjny badanych gleb i skał charakteryzuje się dużą pojemnością wymienną, zwłaszcza w strefie przypowierzchniowej oraz warstwie glin,

— **stacji Kampinos** wpływ na kształtowanie składu chemicznego wód podziemnych tej strefy mają głównie procesy wymiany jonowej. Jest to bezpośrednio związane z wysokimi wartościami potencjału wymiany kationowej gleb i skał występujących w profilu stacji Kampinos. Do składników najintensywniej sorbowanych zaliczyć należy jony wapnia oraz potasu, które wypierają z kompleksu wymiennego jony magnezu. Wysoka aktywność jonów sodu obserwowana w roztworze sprawia, że składnik ten również podlega sorpcji. W obrębie kompleksu sorpcyjnego zatrzymywane są także jony cynku i miedzi, przy czym wyższe wartości transferów molowych otrzymano dla cynku,

— **stacji Granica** w obrębie omawianego profilu, zasadnicze znaczenie w kształtowaniu składu chemicznego wód infiltracyjnych mają reakcje rozpuszczania oraz wytrącania faz mineralnych. Ze względu na małe wartości pojemności wymiany kationowej, stwierdzonej w profilu tej stacji, wymiana jonowa ma znaczenie podrzędne w formowaniu się składu chemicznego wód podziemnych. Decydujący wpływ ma rozpuszczanie anortytu, gazowego dwutlenku węgla oraz amorficznej krzemionki. Jak wykazały przeprowadzone badania w kształtowaniu się chemi-

zmu wód podziemnych znaczący wpływ ma tu również charakter hydrochemiczny wód opadowych.

Przeprowadzone badania wykazały, że na stacjach w Warszawie i Kampinosie makroskład wód podziemnych odznacza się dużą stabilnością sezonową. Wpływ opadów atmosferycznych zaznacza się w bardzo niewielkim stopniu, natomiast zmiany zachodzące w wodach wraz z głębokością są efektem oddziaływania fazy stałej kształtującej chemizm badanych wód. Bardzo słabo zmineralizowane wody podziemne stacji w Granicy wykazują natomiast większe wahania sezonowe oraz żywo reagują na opady atmosferyczne. Ubogi skład fazy stałej (kwarc, skalenie) w profilu w Granicy oraz małe możliwości buforowe tego środowiska w bardzo niewielkim stopniu wpływają na zmiany chemizmu. Wody podziemne dziedziczą tu hydrochemiczny charakter wód opadowych.

Badania zmian chemizmu wód podziemnych z wykorzystaniem mikroskładników (miedzi i cynku) jako wskaźników zanieczyszczeń w obszarach o zróżnicowanym typie zagospodarowania terenu (aglomeracja miejska, obszar rolniczy, obszar chroniony) wykazały, że rodzaj użytkowania terenu nie stanowi czynnika decydującego w procesie migracji miedzi i cynku w płytkich wodach podziemnych. **Podstawową rolę w procesach migracji badanych metali odgrywa budowa geologiczna i związany z nią charakter środowiska hydrogeochemicznego.** Wpływ zagospodarowania terenu zaznacza się głównie poprzez podwyższenie zawartości rozpuszczonych makroskładników w wodach podziemnych.

Literatura

- APPELO C.A.J. & POSTMA D. 1993 — Geochemistry groundwater and pollution. A.A. Balkema/Rotterdam/Brookfield.
 FETTER C.W. 1994 — Applied hydrogeology. Prentice Hall, Simon and Schuster Co., Englewood Cliffs N.Y.
 GRZEBISZ W., KOCIAŁKOWSKI W. Z. & CHUDZŃSKI B. 1997 — Copper geochemistry and availability in cultivated soils contaminated by a copper smelter. J. Geochem. Exploration, 58: 301–307.
 KOCIAŁKOWSKI W. Z., POKOJSKA U. & SAPEK B. 1984 — Przewodnik metodyczny do oznaczania pojemności sorpcyjnej gleb. Polskie Towarzystwo Gleboznawcze Komisja Chemii Gleb — Zespół Fizykochemii Gleb, Warszawa.
 KOCIAŁKOWSKI W. Z., DIATTA J. B. & GRZEBISZ W. 1999 — Evaluation of chelating agents as heavy metals extractants in agricultural soils under threat of contamination. Pol. J. Environm. Stud., 8: 149–154.
 KOŚCÍÓWKO H. & WYRWICKI R. 1996 — Metodyka badań kopaliny ilastych. Państw. Inst. Geol., Warszawa–Wrocław.
 MACIOSZCZYK A. 1989 — Hydrogeochemia. Wyd. Geol.
 MAŁECKI J.J. 1998 — Rola strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych. Biul. Państw. Inst. Geol., 381.
 MCLAREN R.G. & D.V. CRAWFORD 1973 — Studies on soil copper. J. Soil Sci., 24: 172–181.
Polska Norma, 1988 — Grunty budowlane. Badania próbek gruntu. PN–88/B–04481.
Polska Norma, 1994 — Jakość gleby — oznaczanie pH. PN–ISO 10390.
 STUMM W. & MORGAN J.J. 1981 — Aquatic chemistry. Wyd. John Wiley & Sons, USA, New York.
 WITCZAK S. & ADAMCZYK A. 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Państw. Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa.