Zastosowanie modelowania geochemicznego jako elementu wspomagającego monitoring przyrodniczych obszarów chronionych

Krzysztof Jóźwiak*, Ewa Krogulec*





K. Jóźwiak

E. Krogulec

Geochemical modeling as an element of protected area monitoring. Prz. Geol., 54: 987–992.

S u m m a r y. Groundwater in the Kampinoski National Park (KPN) area is usually of fresh and ultrafresh type with mineralisation lower than 493.36 mg/dm^3 . The variation of groundwater types is mainly caused by low ability of the system to buffer the acid accumulation and contamination as well as by the lack of isolation. The aim of the monitoring system at the KPN is to prevent anthropogenic contamination of the system. Geochemical modeling is one of the most important elements of the monitoring. Description of geochemical speciations present in groundwater can be used for characterizing a variation of groundwaters' natural and athropogenic chemistry. Not only speciation modeling (which can reveal speciation of particular elements in groundwater) should be a part of monitoring system, but also inverse modeling, allowing us to reconstruct processes cocurring in the system and their intensity.

Key words: national park, groundwater monitoring, geochemical modeling, Kampinoski National Park

W rejonie Kampinoskiego Parku Narodowego od 1998 r. funkcjonuje lokalny system monitoringowy stanów wód podziemnych i powierzchniowych (Krogulec & Sikorska-Maykowska, 1996). System ten umożliwia diagnozę środowiska w zakresie stanów wód podziemnych oraz prognozowania kierunku i tempa zmian warunków hydrogeologicznych (Krogulec, 2001a, 2001b). Sieć monitoringowa składa się z 56 punktów obserwacyjnych wód podziemnych oraz 22 punktów wodowskazowych (ryc. 1). Obecnie w sieci tej nie są prowadzone żadne badania parametrów fizykochemicznych wód podziemnych. Wcześniejsze badania chemizmu wód podziemnych były prowadzone wyrywkowo na początku lat 90. XX w. lub koncentrowały się na analizie wybranych parametrów hydrochemicznych, a nie na całokształcie warunków hydrogeochemicznych środowiska KPN. Ponadto dotyczyły one wybranych punktów obserwacyjnych w obrębie parku i otuliny, nie obejmując wszystkich ekosystemów KPN.



Ryc. 1. Mapa hydrostref i rozmieszczenia punktów sieci monitoringowej KPN **Fig. 1.** Map of hydrospheres and localisation of monitoring points in the KPN

^{*}Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; krzysztof.jozwiak@uw.edu.pl; ewa.krogulec@uw.edu.pl

Cel prowadzonych badań

W toku interpretacji danych dotyczących stanów i dynamiki wód (Krogulec, 2004) zauważono, że w kilku piezometrach stany wód odbiegały od ogólnie obserwowanych trendów dynamiki zmian. W celu określenia, czy także skład chemiczny wód odbiega od ogólnego trendu, zdecydowano się na przeprowadzenie modelowania geochemicznego wód w wybranych piezometrach w dwu profilach badawczych.

W toku badań podjęto także próbę ustalenia:

- zakresu zmienności głównych elementów hydrochemicznych w rejonie KPN w wydzielonych hydrostrefach;
- przyczyn i skutków zmian (w tym zmian sezonowych) wskaźnikowych elementów hydrochemicznych;
- sprawdzenie, czy granice wydzielonych w rejonie KPN hydrostref są tożsame z granicami hydrosomów.



Ryc. 2. Granice hydrostref i hydrosomów **Fig. 2.** Borders of hydrozones and hydrosomes

Hydrostrefy i hydrosomy KPN

Cel oraz metodyka wytyczenia hydrostref jednostki hydrogeologicznej, w której jest położony KPN, zostały przedstawione przez Krogulec (2004). Wydzielenie hydrostref jest szczególnie wskazane i przydatne dla potrzeb regionalnych analiz hydrogeologiczno-środowiskowych i generalizacji warunków hydrogeologicznych do modelowania numerycznego, ocen hydrogeochemicznych lub podatności wód podziemnych na zanieczyszczenia. Hydrostrefa jest obszarem o podobnych warunkach hydrodynamiczno-środowiskowych.

Kryteriami wydzielenia hydrostref były przede wszystkim różnice dotyczące:

- □ dynamiki i typu zmian stanów wód podziemnych;
- Siedniej głębokości do zwierciadła wód podziemnych;
- Czynników warunkujących proces zasilania i drenażu;
- warunków środowiskowych (typy gleb, zagospoda-
- rowanie terenu, zróżnicowanie morfologii itp.).

Przestrzenny układ hydrostref nawiązuje do typowego dla obszaru KPN i otuliny, pasowego układu form rzeźby powierzchni terenu. W rejonie KPN wydzielono następujące hydrostrefy:

- □ taras zalewowy Wisły;
- □ pasy bagienne;
- pasy wydmowe i piasków przewianych;
- warszawsko-błoński taras akumulacyjno-erozyjny, nazywany poziomem błońskim, i obszar wysoczyzny.

Przedstawione wyżej kryteria, warunkujące rejonizację hydrostref, częściowo nawiązują do wydzielonych w obrębie analizowanej jednostki hydrogeologicznej lokalnych systemów krążenia (Krogulec, 2004), a w konsekwencji do hydrochemicznych systemów wód podziemnych, w skład których wchodzą hydrosomy oraz facje hydrochemiczne (Stuyfzand, 1999).

Hydrosom (facja hydrochemiczna), podstawowa jednostka systemu hydrochemicznego, to przestrzenna, wyraźnie określona część wód podziemnych, dla której można określić system krążenia wód; termin nawiązuje do stosowanego w stratygrafii pojęcia litosom (Krumbein & Sloss, 1963; Krogulec, 2004). W badaniach prowadzonych w hydrosomach (Stuyfzand, 1999) przyjęto, że skład chemiczny wód podziemnych zmienia się w czasie i przestrzeni w zależności od zasilania (składu chemicznego wód zasilających), kierunku filtracji i zachodzących procesów chemicznych. Stąd na przykład w hydrosomach bagiennych, wydmowych itp. zachodzą określone, odmienne procesy hydrochemiczne z różną intensywnością. W myśl tej definicji hydrosom byłby niemal tożsamy z wydzielonymi w KPN hydrostrefami (ryc. 2).

Według Styfzanda (1999) typowa zmiana warunków hydrochemicznych, zachodząca na obszarach wydmowych, obejmuje głównie:

- stabilizowanie się składu chemicznego wód zgodnie z kierunkiem filtracji;
- zmianę cech fizykochemicznych zgodnie z kierunkiem filtracji;
- samooczyszczanie się wód zgodnie z kierunkiem filtracji (związane głównie z sorpcją, rozpadem).

Sieć monitoringowa KPN — wybór punktów do badań

Monitoring wód podziemnych został włączony do przyrodniczego monitoringu obszarów chronionych. W założeniu ma on dostarczać danych do opracowania strategii ochrony ekosystemów wrażliwych na zmiany stosunków wodnych w obszarze chronionym. Projektując sieć monitoringu starano się przestrzegać zasad stosowanych w monitorowaniu całego środowiska, czyli:

- adekwatności wyniki monitoringu muszą pozwalać na ocenę zmian zachodzących w systemie z przyczyn naturalnych i wywołanych antropogenicznie;
- pragmatyczności rezultaty powinny umożliwiać podejmowanie decyzji mających na celu przeciwdziałanie negatywnym zmianom zachodzącym w ekosystemie;
- ekonomiczności stosowania prostych, oszczędnych a jednocześnie skutecznych metod pomiarowych;

komplementarności — całość zebranych danych o stanach oraz inne parametry środowiska przyrodniczego powinny dawać spójny obraz zmian zachodzących w środowisku parku.

Koncepcja lokalizacji punktów monitoringu sieci KPN została podporządkowana następującym celom:

objęcia obserwacjami KPN i otuliny;

- uwzględnienia wpływu czynników antropopresji na dynamikę zmian stanów wód podziemnych i powierzchniowych;
- optymalizacji liczby punktów obserwacyjnych;
- zapewnienia technicznych możliwości prowadzenia obserwacji hydrogeologicznych i hydrologicznych;
- uwzględnienia istniejących już punktów obserwacyjnych.

Eliminacja niereprezentatywnych punktów opróbowania wód w sieci KPN

Do opróbowania hydrogeochemicznego wytypowano dwa przekroje monitoringowe: III i VII (ryc. 1), przebiegające przez wszystkie wydzielone w rejonie KPN hydrostrefy. W toku pierwszej sesji terenowej zweryfikowano usytuowanie wybranych punktów na przekrojach, wskutek czego spośród 14 piezometrów z badań wyłączono 6 otworów — o numerach P54, P50, P24, P18, P17 i P15. Odrzucenie tych punktów badawczych wiązało się m.in. z:

- nie w pełni reprezentatywnym położeniem w obrębie poszczególnych hydrostref (na granicy hydrostrefy);
- zbyt małym dopływem wód do piezometru, wykluczającym uzyskanie odpowiedniej wydajności podczas pompowania, umożliwiającej prawidłowe zbadanie parametrów fizykochemicznych wód (np. O₂, Eh);
- szczególnej lokalizacji piezometru, będącego np. w zasięgu oddziaływania antropogenicznego.

Chemizm wód podziemnych

Obszar środkowej części KPN. W pasach wydmowych na przełomie października i listopada 2004 r. dominowały wody typu SO_4^{2-} - HCO_3^{-} - Ca^{2+} (północny pas) i SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Mg^{2+} (południowy pas). W okresie roztopów (marzec-kwiecień 2005 r.) w pasie północnym dominowały wody SO_4^{2-} - CI^- - Ca^{2+} (zaw. > 20% mval). W pasie południowym warunki są bardziej zmienne, występują tu wody SO_4^{2-} - Ca^{2+} i SO_4^{2-} - CI^- - Ca^{2+} - Na^+ (ryc. 3). Zmiany składu chemicznego są związane głównie z wegetacją i niewielkimi opadami w trakcie lata. W pasie północnym występują 2–3-kronie wyższe stężenia jonów HCO_3^- i F⁻, 10-15-krotnie wyższe (różnice maksymalne — zazwyczaj około 2-4-krotnie) stężenia NO_3^- oraz niższe (do 2 razy) stężenia Na^+ , K⁺ i Mg^{2+} . Tendencje te utrzymywały się we wszystkich opróbowaniach (tab. 1).

Tab. 1. Zestawienie wybranych wskaźników składu chemicznego płytkich wód podziemnych na terenie KPN i otuliny (2004–2005 r.) Table 1. Selected physical and chemical parameters of shallow groundwater in KPN and protection area (2004–2005 y.)

Wskaźnik Indicator	Łomianki Wi Łomianki — p the Vistula	— otulina KPI sły (przekrój V n = 23 protection area valley (cross-s	N w dolinie V II) of the KPN in section VII)	KI KPN	PN (przekrój I n = 37 V (cross-section	II) 1 III)	Taras błoński n = 18 Bloński terrace				
	min.	max.	śr. mean	min.	max.	śr. mean	min.	max.	śr. mean		
рН	3,65	7,49	5,97	3,67	7,02	5,60	4,40	7,69	7,12		
Przewodność Conductivity [µS/cm]	102,66	1585,0	296,58	39,11	800,00	285,13	50,00	2782,0	586,60		
SO4 ²⁻ [mg/l]	12,0	172,0	68,2	2,0	252,0	61,6	0,0	820,8	140,0		
HCO ₃ ⁻ [mg/l]	4,2	349,7	63,9	4,4	270,7	75,8	52,7	710,4	318,5		
Cl⁻ [mg/l]	9,9	723,18	65,8	5,5	36,2	16,1	3,0	1219,5	116,8		
NO ₃ ^{2–} [mg/l]	0,8	44,0	6,75	0,7	147,0	25,7	0,0	70,0	7,7		
F ⁻ [mg/l]	0,11	0,84	0,33	0,01	2,06	0,36	0,05	6,5	0,95		
Ca ²⁺ [mg/l]	3,3	180,8	39,9	0,16	111,2	43,5	41,0	612,9	154,8		
Mg ²⁺ [mg/l]	1,1	37,1	6,4	0,5	20,12	5,8	0,0	409,7	38,0		
Na ⁺ [mg/l]	3,6	66,6	11,3	0,8	20,0	4,9	6,7	657,0	76,0		
K ⁺ [mg/l]	0,1	21,9	2,3	0,3	5,9	2,5	1,0	437,5	31,4		
SiO ₂ [mg/l]	3,8	18,8	10,2	3,0	22,8	11,2	8,0	33,0	17,67		
Al [μg/l]	0,2	1085,6	258,4	1,05	1313,8	185,1	0,0	180,0	10,0		

W 2004 r. obserwowano stały wzrost mineralizacji we wszystkich opróbowanych punktach — np. P16 z 88,19 do 121,91 mg/l. W 2005 r. mineralizacja w piezometrze P16 pozostała mniej więcej na tym samym poziomie, a w okresie roztopów była wyższa o około 8 mg/l niż w październiku (95,80 mg/l). Taka sama tendencja, choć z większą różnicą (maksymalnie 48,76 mg/l), utrzymywała się w południowym pasie wydmowym (maksymalna mineralizacja 144,56 mg/l).

W pasach bagiennych — podobnie jak w pasach wydmowych - zaznaczył się podział chemizmu wód podziemnych. W październiku 2004 roku dominowały wody $HCO_3^{-}-Ca^{2+}$, które w wiosną przekształciły się w wody typu HCO₃⁻-SO₄²⁻-Ca²⁺, HCO₃⁻-Cl⁻-SO₄²⁻-Ca²⁺. W 2005 roku., w okresie roztopów, w południowym pasie bagiennym dominowały wody HCO₃⁻-SO₄²⁻-Ca²⁺. W pasie północnym w miarę postępującego wzrostu stanów wód obserwuje się przejście od typu HCO₃⁻-Cl⁻-SO₄²⁻-Ca²⁺ do SO₄²⁻–HCO₃⁻–Cl⁻–Ca²⁺. W pasach bagiennych jeszcze wyraźniej niż w wydmowych zaznaczył się jesienny trend zmian chemizmu, związany z zakończeniem okresu wegetacyjnego. W wodach podziemnych znacząco wzrosła ilość magnezu i azotanów. Najwyższe wartości mineralizacji odnotowano wiosną 2005 r. w pasie południowym (500,33 mg/l), a najniższe w październiku 2005 r. (365,15 mg/l). Odwrotny trend występuje w pasie północnym - wiosną mineralizacja jest rzędu 85 mg/l, a następnie rośnie i osiąga swoje maksimum w październiku - 108,42 mg/l. W pasie południowym notowane wartości mineralizacji są zazwyczaj 3-4-krotnie niższe niż w północnym.

Występujące zarówno w pasie wydmowym, jak i bagiennym przekształcenia chemizmu wód są związane z naturalnym, sezonowym, stopniowym ograniczaniem infiltracji, a tym samym z naturalnymi zmianami składu chemicznego wód (Jóźwiak, 2004).

Obszar dalekich przedmieść Warszawy — Łomianki. Wody w przekroju VII (rejon Łomianek) odznaczają się większą stałością składu i większą wielojonowością, spowodowaną wpływem antropopresji. W piezometrze P51 dominują wody SO42--Cl--Ca2+-Mg2+. Wiosną 2005 r., podczas roztopów, w przeciągu trzech dni zanotowano przejście wód od typu SO_4^{2-} -HCO₃⁻-Ca²⁺ do SO_4^{2-} -Ca²⁺-Na⁺. Zmiana typu nie oddaje jednak pełnego obrazu zmian w pierwszym opróbowaniu zawartość procentowa siarczanów i wodoroweglanów była na mniej więcej równym poziomie ok. 44%, a w drugim zanotowano już tylko 1,6% jonów wodoroweglanowych. Odwrotna tendencja zarysowała się w tym samym czasie w północnym pasie bagiennym. Notuje się tutaj nieco inny chemizm, związany z innym zagospodarowaniem terenu wokół bagien. W 2004 r. notowano głównie wody HCO3-SO42-Cl-Ca2+-Na+ i HCO₃⁻-SO₄²⁻-Ca²⁺. W okresie wiosennym 2005 r. w otworze P52 zanotowano szybkie przejście od typu wód SO₄²⁻-HCO₃⁻-Cl⁻-Ca²⁺-Na⁺ do HCO₃⁻-Cl⁻-SO₄²⁻-Ca²⁺-Na⁺ i w P53 od SO_4^{2-} -Ca²⁺-Na⁺ do SO_4^{2-} -HCO₃⁻-Ca²⁺-Mg²⁺.

Granice hydrostref i hydrosomów

Przykładem granicy pomiędzy hydrostrefami jest piezometr P16, położony w obrębie północnego pasa wydmowego. Obserwowane w tym piezometrze wartości, np. Eh $(-17,2 \div 103,7 \text{ mV})$, odbiegają od charakterystycznych dla pasów wydmowych (np. P20 Eh = $160,0 \div 348,1 \text{ mV}$) i są zbliżone do wartości charakterystycznych dla pasów bagiennych (np. P19 Eh = $-46.7 \div 88$ mV), podczas gdy skład chemiczny tylko nieznacznie różni się od chemizmu wód z innych punktów badawczych w pasach wydmowych. Zmiany te są wywoływane okresowym, lateralnym odpływem wód ze znajdujących się niedaleko podmokłości - tzw. ols mokrych. Wskaźnikiem dopływu wód był również okresowo wyczuwalny zapach siarkowodoru wyniki tych badań uzupełniły wykonaną analizę dynamiki stanów i pozwoliły na możliwie jednoznaczną interpretację.

Fluktuacje stanów wód podziemnych w P16 są zbliżone do występujących w piezometrach innych przekrojów położonych w obrębie tej samej hydrostrefy, niemniej jednak obserwuje się tu większą niż w pozostałych otworach zmienność oraz niewielkie opóźnienie (w stosunku do innych otworów) występowania stanów wysokich i niskich.





Ryc. 3. Chemizm wód podziemnych w poszczególnych hydrostrefach **Fig. 3.** Chemistry of groundwater in each hydrosphere

Charakterystyka hydrochemiczna, a w mniejszym stopniu zmienność stanów wód podziemnych, wskazuje na lokalizację otworu w obrębie wpływu lokalnego systemu krążenia, gdzie zasilanie i drenaż wód są związane z występowaniem w sąsiedztwie obszaru podmokłego. Wyniki wskaźnikowych badań hydrochemicznych potwierdzają wniosek o reprezentatywności punktu P16 tylko dla lokalnego systemu krążenia — konkretnej hydrostrefy.

Wynika stąd, że wydzielona granica hydrostrefy nie pokrywa się w pełni z granicą hydrosomu. Wydaje się, że granica hydrostrefy, biorąc pod uwagę parametry hydrochemiczne, powinna być przesunięta nieco na południe zawężając szerokośc pasa wydmowego. Hydrosom jako czulsza jednostka wcześniej pokazuje zmiany w obrębie struktury przepływu wód podziemnych oraz pozwala, na podstawie wskaźników hydrochemicznych, precyzyjniej zdefiniować możliwości i kierunki przepływu wód.

Specjacyjne modelowanie geochemiczne

Obliczenia geochemiczne wykonano za pomocą programu PHREEQCI ver. 2.8.0.0 (Parkhurst, Appelo, 1999) z wykorzystaniem bazy danych *wateq4f.dat*.

Pierwiastki alkaliczne (K, Na) we wszystkich badanych punktach występują jako proste formy jonowe, zgodnie z ogólnymi tendencjami hydrogeochemicznymi (tab. 2). Stanowią praktycznie 100% specjacji we wszystkich obszarach badawczych. Podobnie chlor i azot pięciowartościowy występują w postaci łatwo migrujących w wodzie jonów Cl^- i NO_3^- .

W środkowej części KPN wśród rozpuszczonych form metali ziem alkalicznych (Ca, Mg, Sr, Ba) obserwuje się największy udział prostych form jonowych (92,85–99,75% — Ca i 93,29–99,71% — Mg). W miarę rosnącego wpływu antropopresji na wody podziemne obserwuje się wyraźny wzrost procentowego udziału form siarczanowych

Tab. 2. Udział procentowy wybranych form jonowych pierwiastków występujących w płytkich wodach podziemnych Table 2. Percent of ionic participation with relation to total element form content

Forma Forms	Środkowa część KPN Central part of the KPN				Łomianki		Forma	Środkowa część KPN Central part of the KPN					Łomianki				
	P14	P16	P19	P20	P25	P51	P52	P53	Form	P14	P16	P19	P20	P25	P51	P52	P53
Al ⁺³	11,13			36,59	2,56	15,77	3,00		Mn ⁺²	94,82	97,57	90,10	96,23	98,87	90,50	97,53	93,90
AlF ₂ ⁺	6,70	69,11	70,91	2,02		14,13	19,57	68,71	MnSO ₄	3,21	1,74	4,84	3,64		4,74	1,11	3,19
AlF ⁺²	34,84	19,47	7,23	36,40	3,72	59,02	32,60	21,31	MnHCO ₃ ⁺	1,74	0,57	4,83		0,88		1,19	2,69
Al(OH) ₄ ⁻	0,90				18,64		3,70		MnCl ⁺						4,74		
Al(OH)2 ⁺	21,28	2,19			54,46		26,67	1,49									
Al(OH) ₃	0,65				5,06		1,50		Mn ⁺³	100	100	100	100	100	100	100	100
AlOH ⁺²	19,38	1,13		1,99	15,18		12,10	1,01									
AlF ₃		7,30	21,36					6,71	Na ⁺	99,80	99,91	99,72	99,81	99,99	99,72	99,94	99,82
AlSO ₄ ⁺	5,04			22,72		10,38	0,57										
									SO4 ⁻²	93,57	98,51	93,85	97,48	88,62	97,55	98,32	96,25
HCO ₃ ⁻	22,37	33,69	21,84	0,71	43,69		33,74	27,80	CaSO ₄	2,86	0,90	3,63		11,08	0,70	0,96	2,19
CO ₂	77,51	66,24	77,98	99,31	55,87	99,54	66,19	72,09	MgSO ₄	3,38		2,11	0,89		1,09		1,39
									AlSO ₄ ⁺				1,06				
Ca ⁺²	95,52	97,61	92,85	95,22	99,75	93,40	98,38	95,40									
CaSO ₄	4,27	2,33	6,62	4,79		6,65	1,48	4,33	H ₄ SiO ₄	100	100	100	100	100	100	100	99,98
CaHCO ₃ ⁺			0,51														
									NO ₃ ⁻	100	100	100	100	100	100	100	100
Cl [_]	100	100	100	100	100	100	100	100									
									Fe(OH) ₃		7,61	4,29		11,72		7,93	5,82
F^{-}	57,83	89,15	92,67	1,73	43,96	5,26	17,25	99,06	Fe(OH) ₂ ⁺		91,96	94,83	74,04	88,02	56,11	91,64	93,57
AlF_2^+	5,68	4,06		4,90	3,99	15,22	22,24		FeOH ⁺²			0,85	24,00		35,93		0,59
MgF^+	0,96		0,87					0,58	Fe ⁺³				0,63		2,16		
AlF^{+2}	29,56	1,14	2,03	88,34	47,72	63,54	37,04		FeSO ₄ ⁺				1,15		4,19		
AlF ₃			0,61						FeF ⁺²						1,09		
Fe ⁺²		97,54	89,64	96,25	98,82	93,37	97,48	93,66	K ⁺	99,75	99,90	99,72	99,82	99,99	99,65	99,91	99,79
FeSO ₄		1,76	4,88	3,70		4,96	1,13	3,22									
FeHCO ₃ ⁺		0,64	5,40		0,99		1,34	3,01	Mg^{+2}	95,84	97,85	93,29	95,71	99,71	94,12	98,52	95,77
$FeCl^+$						1,66			MgSO ₄	3,92	2,04	5,96	4,28		5,91	1,33	3,84
									MgHCO ₃ ⁺			0,64					

(CaSO₄, MgSO₄) — od 2–4% udziału danej specjacji w całkowitej zawartości pierwiastka na obszarach nieprzekształconych antropogenicznie i do 6,65% w Łomiankach. Podrzędnie występują kwaśne węglany wapnia i magnezu — wyłącznie na obszarach antropogenicznie nieprzekształconych.

Pierwiastki mobilne, tj. Fe i Mn, wykazują o wiele mniejsze przywiązanie do form podstawowych jonów. Wśród żelaza dwuwartościowego dominuje forma Fe⁺² (do 98,82% w centrum KPN, 97,48 w Łomiankach) i FeSO₄ (odpowiednio 4,88% i 4,96%), podczas gdy żelazo trójwartościowe to głównie Fe(OH)₃ (do 51,18%) i Fe(OH)₂⁺ (do 93,57%). Wśród specjacji manganu największy udział mają kolejno Mn⁺², MnSO₄ i MnHCO₃⁺ (odpowiednio do 97,57; 13,55 i 4,38%). Praktycznie wszędzie dają się zaobserwować przestrzenne prawidłowości. W miarę zbliżania się do aglomeracji warszawskiej, można stwierdzić:

- wyraźny wzrost udziału form siarczanowych pierwiastków (nawet 2–3-krotny w stosunku do obszarów naturalnych);
- spadek udziału prostych form jonowych glinu i żelaza trójwartościowego;
- □ specjacje fluoru (F) w strefach antropogenicznie zmienionych jest ich od 2 do 20 razy więcej niż w centrum KPN;

Wśród specjacji węgla ($C_{(4)}$) zdecydowanie dominuje forma CO_2 i HCO_3^- . Podstawową formą występowania krzemionki jest cząsteczka kwasu ortokrzemowego.

Wnioski

W systemie dolinnym KPN sezonowe badania wskaźnikowe są przydatne i wystarczające do określenia zmienności wpływów antropogenicznych. Mogą również posłużyć do oceny reprezentatywności wyboru punktów lokalnej sieci monitoringowej. W systemie odkrytym, żywo reagującym na wpływ czynników klimatycznych, koniecznym dopełnieniem badań monitoringowych stanów wód powinien być pomiar wybranych właściwości fizykochemicznych — tj. pH, Eh i PEW oraz temperatury.

W rejonie Kampinoskiego Parku Narodowego wody podziemne należą przeważnie do wód słodkich i ultrasłodkich, o mineralizacji nie przekraczającej 493,36 mg/l. W związku z odkryciem systemu i jego niewielkimi możliwościami buforowymi na obszarze KPN notuje się znaczne zróżnicowanie typów wód podziemnych. W pasach wydmowych dominują wody o typie SO₄²⁻–HCO₃⁻–Ca²⁺, $SO_4^{2-}-Cl^--Ca^{2+}$, podczas gdy w pasach bagiennych są to wody o typie $NO_3^{2-}-SO_4^{2-}-Ca^{2+}-Na^+-Mg^{2+}$, $HCO_3^{-}-Ca^{2+}$, $HCO_3^{-}-Ca^{2+}$.

Opis form specjacyjnych może być wykorzystany do opisu zmienności chemizmu wód w warunkach naturalnych i może charakteryzować zmiany wywołane antropopresją. Każdorazowe dodanie substancji do systemu powoduje wychylenie go od istniejącej równowagi termodynamicznej, odwzorowujące się zmianą wartości rozkładu specjacji oraz wskaźnika nasycenia (SI). Dlatego też modelowanie specjacyjne można wykorzystać jako narzędzie do opisu stanu środowiska.

Ponieważ system monitoringu w parku ma służyć również jako element prewencyjny, ograniczający wpływy antropogeniczne, do zakresu badań monitoringowych należy włączyć modelowanie geochemiczne. W KPN regularne badania chemizmu wód prowadzone są tylko w Pożarach, dlatego należy rozszerzyć zakres i obszar badań oraz prowadzić coroczne modelowanie składu wód podziemnych. Powinno to być zarówno modelowanie specjacyjne, mające na celu opis zmienności form pierwiastka w wodzie, jak i przede wszystkim modelowanie odwrotne, pozwalające na określenie, jakie procesy geochemiczne zachodzą w badanym środowisku i z jaką intensywnością. Następnym etapem badań powinno być prowadzenie modelowania wprost, pozwalającego na uzyskanie prognozy co do dalszych kierunków zmian w środowisku wodnym.

Literatura

JÓŹWIAK K. 2004 — Zastosowanie modelowania hydrogeochemicznego do oceny przekształceń składu chemicznego wybranych odkrytych zbiorników czwartorzędowych. Arch. Wydz. Geol. UW.

KROGULEC E. 2001a — System monitoringu wód powierzchniowych i podziemnych na terenie Kampinoskiego Parku Narodowego — wyniki obserwacji z okresu 1998–2001. [W:] Współczesne Problemy Hydrogeologii X, t. II, Inst. Nauk. Geol. UWroc.: 87–95.

KROGULEC E. 2001b — Ocena czynników hydrodynamicznych antropogenicznych przeobrażeń wód podziemnych na obszarze KPN.
[W:] Współczesne Problemy Hydrogeologii X, t. II, Inst. Nauk. Geol. UWroc.: 95–103.

KROGULEC E. 2004 — Ocena podatności wód podziemnych na zanieczyszczenia w jednostce dolinnej w aspekcie warunków hydrodynamicznych. Wyd. UW.

KRUMBEIN W.C. & SLOSS L.L. 1963 — Statigraphy and sedimentation. 2nd ed. Freeman, San Francisco.

PARKHURST D.L. & APPELO C.A.J. 1999 — User's Guide to Preeqc (Version2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Department of the Interior.

STUYFZAND P.J. 1999 — Patterns in groundwater chemistry resulting from groundwater flow. Hydrogeol. J., 7: 15–27.