

Jerzy J. Małecki

HYDROCHEMICZNA CHARAKTERYSTYKA NIEBIESKICH ŹRÓDEŁ

HYDROCHEMICAL CHARACTERISTIC OF THE NIEBIESKIE ŹRÓDŁA SPRINGS

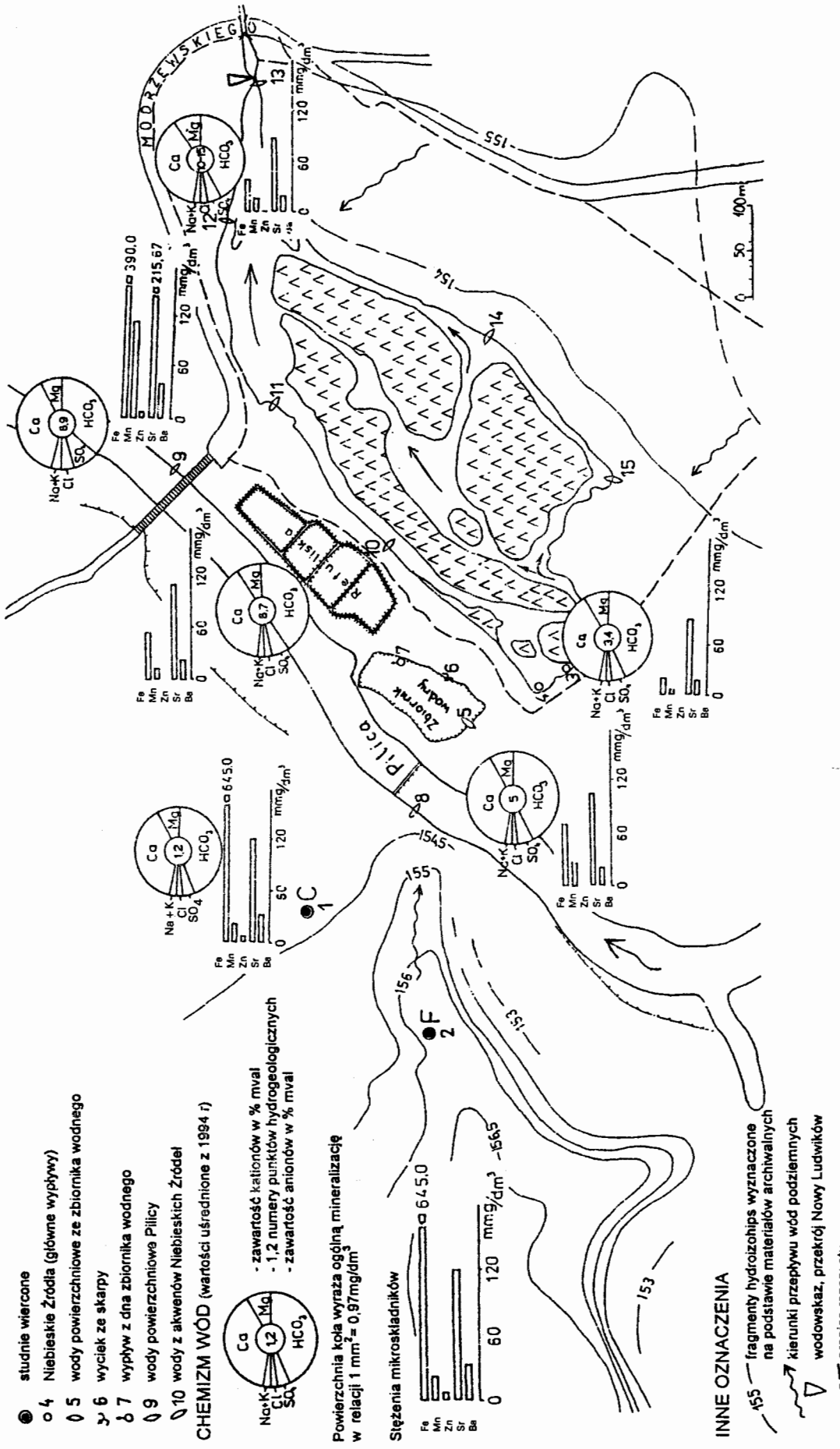
W artykule przedstawiono ocenę właściwości hydrochemicznych Niebieskich Źródeł. Wskazano, iż skład chemiczny wód źródłanych formowany jest przez czynniki geogeniczne; ewentualny wpływ antropopresji przejawia się zawartością śladową związków azotu.

WSTĘP

W rozwiązywaniu wielu problemów natury przyrodniczej dużą pomoc stanowi rozpoznanie parametrów fizykochemicznych i ocena jakości wód. W przypadku rezerwatu Niebieskie Źródła gromadzące się od dziesiątków lat w akwenach wodnych namuły, gałęzie, powalone pnie drzew, szczególnie przy wysokiej temperaturze i zmniejszającym się odpływie, potęgowały procesy gnilne. Tego rodzaju sytuacja musiała wpłynąć na degradację jakości wód. Rozpoznanie zmian temperatur wód w akwenach pozwoliło wyznaczyć miejsca ucieczki chłodniejszych wód podziemnych poza obręb obwałowań akwenów oraz zlokalizować ascensyjne zasilanie wodami podziemnymi sztucznie utworzonego zbiornika pomiędzy rezerwatem a korytem Pilicy.

Porównanie składu jonowego i mineralizacji wód Niebieskich Źródeł oraz wód ze studni odwierconych w dolinie Pilicy po zachodniej stronie rzeki rzucają światło na powiązania genetyczne tych wód. W celu określenia wzajemnego wpływu wód podziemnych, zasilających akweny rezerwatu, z wodami powierzchniowymi, opróbowano również Pilicę. Tak więc na podstawie dotychczasowych rozpoznań warunków hydrogeologicznych, literatury przedmiotu oraz badań terenowych wytypowano 15 punktów poboru prób wody do szczegółowych badań laboratoryjnych.

PUNKTY OPROBOWAN HYDROCHEMICZNYCH



Rys. 1. Hydrochemiczna charakterystyka Niebieskich Źródeł i ich otoczenia

Fig. 1. Hydrochemical characteristic of the Niebieskie Źródła Springs and its surroundings

- Concentration of microcomponents**
- other signs:**
- 155 - water-table counter fragments drawn on the basis of archival materials
 - directions of ground water flow
 - ▽ - the Nowy Ludwików water-gauge
 - - - reserve boundary

Zestawienie wyników analiz chemicznych wód (numeracja wg rys. 1)
Results of water chemical analyses (numeration as enclosure 1)

Nr punktu pomiarowego	Lokalizacja poboru próbek	Data pobrania	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Cd	Ba	Pb	Li	Ni	V	Ti	B	Co
			mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³	mmg/dm ³
3	Niebieskie Źródła, wypływ 1	12.08.94	0	8	20	0	0	0	92	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
3	Niebieskie Źródła, wypływ 1	12.10.94	0	6	20	0	0	0	87	0	0	19	0	0	0	0	0	0	0
4	Niebieskie Źródła, wypływ 2	12.08.94	0	7	20	0	0	0	92	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
4	Niebieskie Źródła, wypływ 2	12.10.94	0	5	20	0	0	0	87	0	0	19	0	0	0	0	0	0	0
10	Główny akwen poniżej wywierzak	12.08.94	0	16	30	0	0	0	85	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
10	Główny akwen poniżej wywierzak	12.10.94	0	14	20	0	0	0	87	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
11	Główny akwen na wprost wejścia do rezerwatu	12.08.94	0	17	70	0	0	0	89	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
11	Główny akwen na wprost wejścia do rezerwatu	12.10.94	0	15	60	0	0	0	88	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
12	Główny akwen na wys. dopływu z akw. bocznego	12.08.94	0	31	73	0	6	0	87	0	0	21	0	0	0	0	0	0	0
14	Akwen boczny między wyspami	12.10.94	0	21	0	0	0	0	90	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
15	Akwen boczny początek	12.10.94	0	4	20	0	0	0	95	0	0	22	0	0	0	0	0	0	0
13	Odpyły z obu akwenu przy jacie i przelewie	12.08.94	0	90	180	0	16	0	89	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0
13	Odpyły z obu akwenu przy jacie i przelewie	12.10.94	0	77	160	0	18	0	88	0	0	27	0	0	0	0	0	0	0
5	Woda pow. ze sztucznego przekopu koło jazu	12.10.94	0	26	70	0	0	0	104	0	0	22	0	0	0	0	0	0	0
6	Wypływ ze skarpy do przekopu	12.08.94	0	0	20	0	0	0	100	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
6	Wypływ ze skarpy do przekopu	12.10.94	0	0	30	0	0	0	95	0	0	19	0	0	0	0	0	0	0
7	Wypływ z dna przekopu	12.08.94	0	20	80	0	0	0	130	0	0	26	0	0	0	0	0	0	0
7	Wypływ z dna przekopu	12.10.94	0	37	90	0	0	0	121	0	0	24	0	0	0	0	0	0	0
8	Płlica ujęcie	12.10.94	0	119	360	0	22	0	215	0	0	38	0	0	0	0	0	0	0
9	Płlica przy remontowanym moście	12.08.94	0	100	410	0	0	0	218	0	0	39	0	0	0	0	0	0	0
9	Płlica przy remontowanym moście	12.10.94	0	117	400	0	0	0	214	0	0	37	0	0	0	0	0	0	0
1	Brzostówka, studnia wiertona „C”	12.08.94	0	0	0	0	8	0	85	0	0	23	0	0	0	0	0	0	0
1	Brzostówka, studnia wiertona „C”	12.10.94	0	0	0	0	12	0	97	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0
2	Brzostówka, studnia wiertona „F”	12.08.94	0	40	1200	0	5	0	148	0	0	42	0	0	0	0	0	0	0
2	Brzostówka, studnia wiertona „F”	12.10.94	0	50	1380	0	6	0	156	0	0	47	0	0	0	0	0	0	0

Nr punktu pomiarowego	Lokalizacja poboru próbki	Such. Poz. mg/dm ³	Na mg/dm ³	K mg/dm ³	NH ₄ mg/dm ³	Ca mg/dm ³	Mg mg/dm ³	Cl mg/dm ³	SO ₄ mg/dm ³	HCO ₃ mg/dm ³	PO ₄ mg/dm ³	SiO ₂ mg/dm ³	Al mg/dm ³	F mg/dm ³	NO ₃ mg/dm ³	NO ₂ mg/dm ³	Twardość zasad. og. mval/dm ³	Twardość zasad. og. mval/dm ³	TOC mg/dm ³	Potencjał redox mV	pH	Przewod. mS/cm	Temp. wody °C
3	Niebieskie Źródła, wypływ 1	229	4,40	0,50	0,19	62,30	9,30	7,50	22,80	199	0,00	11,00	0,00	0,00	0,05	2,01	3,87	3,26	4,12	124	7,57	0,367	11,0
3	Niebieskie Źródła, wypływ 1	200	3,50	0,80	0,16	59,40	8,04	5,47	19,40	183	0,00	11,20	0,00	0,00	0,06	1,93	3,63	3,00	4,12	234	7,51	0,341	8,7
4	Niebieskie Źródła, wypływ 2	230	4,40	0,50	0,16	62,30	9,20	7,60	22,70	198	0,00	11,00	0,00	0,00	0,06	2,12	3,87	3,25	125	7,57	0,362	12,0	
4	Niebieskie Źródła, wypływ 2	214	3,50	0,90	0,13	59,50	8,01	5,42	19,30	177	0,00	11,10	0,00	0,00	0,05	2,09	3,63	2,90	1,94	240	7,49	0,352	8,9
10	Główny akwen poniżej wywierzysk	205	4,80	0,80	0,20	55,50	10,50	7,90	21,30	192	0,00	11,90	0,00	0,00	0,09	0,79	3,63	3,15	103	7,32	0,337	17,5	
10	Główny akwen poniżej wywierzysk	220	3,40	0,80	0,19	58,60	8,14	5,42	19,70	177	0,00	11,50	0,00	0,00	0,09	0,78	3,39	2,90	4,19	242	7,48	0,343	7,7
11	Główny akwen na wprost wejścia do rezerwatu	198	4,40	0,80	0,28	55,20	11,30	7,20	21,90	195	0,00	11,60	0,00	0,00	0,08	0,72	3,68	3,20	104	7,42	0,334	18,0	
11	Główny akwen na wprost wejścia do rezerwatu	202	3,40	0,80	0,24	59,00	8,19	5,38	18,80	177	0,00	11,70	0,08	0,00	0,09	0,78	3,62	2,90	3,36	246	7,60	0,335	7,8
12	Główny akwen na wys. dopływu z skw. bocznego	215	3,41	0,60	0,16	58,00	8,20	5,49	18,00	192	0,00	11,90	0,08	0,00	0,08	0,77	3,57	3,15	8,19	204	7,70	0,339	8,0
14	Akwen boczny między wypłami	246	3,30	1,00	0,21	60,50	8,14	5,84	21,50	189	0,00	11,30	0,00	0,00	0,02	1,35	3,69	3,10	4,96	84	7,76	0,356	8,1
15	Akwen boczny początek	234	3,50	0,70	0,12	63,50	8,26	5,82	25,10	183	0,00	12,70	0,05	0,00	0,20	1,35	3,85	3,00	3,56	117	7,47	0,368	8,7
13	Odpływ z obu akwenów przy łacie i przelewie	208	4,40	0,50	0,17	55,50	10,10	7,90	19,50	194,00	0,00	12,50	0,08	0,00	0,00	0,02	3,60	3,18	21,73	-89	7,40	0,339	18,9
13	Odpływ z obu akwenów przy łacie i przelewie	240	3,50	1,50	0,14	60,20	8,72	5,53	12,90	183,00	0,00	12,30	0,07	0,00	0,00	0,01	3,72	3,00	2,69	-133	7,80	0,348	8,5
5	Woda pow. ze sztucznego przekopu koto jazu	224	3,70	1,00	0,12	59,90	7,97	5,93	20,10	177	0,00	11,50	0,00	0,00	0,04	2,04	3,64	2,90	2,69	232	7,59	0,353	9,5
6	Wypływ ze skłapy do przekopu	239	4,80	0,00	0,18	64,50	8,60	6,60	24,10	200	0,00	12,00	0,00	0,00	0,00	2,48	3,93	3,28	135	7,28	0,380	11,5	
6	Wypływ ze skłapy do przekopu	220	3,70	0,50	0,16	63,70	8,69	5,81	22,20	183	0,00	12,10	0,05	0,00	0,00	2,28	3,89	3,00	2,37	252	7,76	0,371	10,5
7	Wypływ z dna przekopu	235	4,80	0,50	0,21	67,20	8,30	9,80	23,10	195	0,00	12,00	0,00	0,10	0,04	1,83	4,04	3,19	131	7,61	0,388	10,4	
7	Wypływ z dna przekopu	240	3,90	1,00	0,19	61,10	7,61	7,13	22,30	171	0,00	11,90	0,00	0,11	0,03	1,78	3,68	2,80	2,44	217	7,81	0,353	10,4
8	Pilica ujęcie	232	5,30	1,80	0,30	64,10	4,67	10,90	33,10	159	0,00	15,50	0,13	0,00	0,05	0,55	3,38	2,60	5,48	158	7,65	0,356	9,6
9	Pilica przy remontowanym moście	198	6,00	2,40	0,26	45,50	9,40	12,90	37,00	143	0,00	15,00	0,13	0,00	0,09	0,68	3,05	2,34	135	7,43	0,302	21,0	
9	Pilica przy remontowanym moście	246	5,20	1,80	0,22	64,00	4,70	10,80	29,80	159	0,00	14,50	0,12	0,00	0,07	0,57	3,38	2,60	6,91	187	7,68	0,353	9,8
1	Brzostówka, studnia wiercona „C”	210	4,40	1,30	0,16	61,80	7,50	7,00	18,00	194	0,00	10,20	0,00	0,00	0,00	2,26	3,70	3,18	144	7,65	0,348	10,0	
1	Brzostówka, studnia wiercona „C”	214	3,20	0,70	0,14	56,30	8,65	5,11	14,30	183	0,00	10,40	0,00	0,00	0,00	2,28	3,52	3,00	1,92	192	7,91	0,338	9,8
2	Brzostówka, studnia wiercona „F”	198	5,70	1,30	0,18	61,90	7,70	6,80	16,20	208	0,00	10,50	0,00	0,10	0,00	1,54	3,72	3,41	101	7,42	0,370	10,0	
2	Brzostówka, studnia wiercona „F”	212	4,40	0,90	0,16	60,70	8,85	4,76	15,20	201	0,00	10,90	0,05	0,13	0,00	0,93	3,76	3,30	2,02	204	7,62	0,362	9,8

LOKALIZACJA PUNKTÓW POBORU WÓD I METODYKA BADAŃ

W badaniach hydrogeochemicznych wiarygodność i wartość uzyskanych wyników uzależniona jest od spełnienia dwu podstawowych warunków: prawidłowego opróbowania oraz przyjętej analityki oznaczeń. Dalej przytacza się lokalizację (rys. 1) oraz tabelaryczne zestawienie wytypowanych punktów opróbowania (tab. 1). Pobierając wody z dwu głównych wypływów Niebieskich Źródeł (nr 3 i 4) oraz z wypływu w dnie sztucznego przekopu (nr 7) zastosowano pompę podciśnieniową umożliwiającą pobór próbki z dowolnej głębokości. W danym przypadku z dna limnokrenów oraz w miejscu ascenzyjnego wypływu wód podziemnych zasilających sztucznie utworzony zbiornik wodny. W przypadku studni wierconych pobór następował po ich uprzednim przepompowaniu i osiągnięciu na wypływie stałej temperatury wody.

Tabela 1

Zestawienie punktów badawczych

Testing sites

Nr wg rys. 1	Opis stanowisk pomiarowych
1, 2	wody podziemne ze studni wierconych w Brzostówce, oznaczonych symbolami „C” i „F”
3, 4	główne wypływy Niebieskich Źródeł
5	wody ze sztucznego przekopu pomiędzy Pilicą a akwieniem
6	wypływ ze skarpy do sztucznego przekopu
7	ascenzyjny wypływ z dna sztucznego przekopu wypełnionego wodą
8, 9	Pilica na wysokości ujęcia komunalnego i przy odbudowywanym moście
10, 11, 12, 13 14, 15	punkty pomiarowe w głównym i bocznym akwieniu Niebieskich Źródeł

Terenowe badania hydrochemiczne przeprowadzono w dwóch okresach w sierpniu i październiku 1994 r. Bezpośrednio w terenie oznaczono podstawowe parametry fizykochemiczne wód: temperaturę, przewodność, odczyn oraz potencjał oksydacyjno-redukcyjny. W laboratorium wykonano pełną analizę chemiczną wody w zakresie makro- i mikrośladników oraz szeregu wskaźników chemicznych. Przy oznaczeniach stosowano następujące techniki analityczne:

- spektrometrię absorpcyjną (AAS),
- spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem plazmowym (ISP),

- chromatografię cieczową (HPLC),
- analizy klasyczne (metody wagowe, spektrofotometryczne, jonoselektywne, miareczkowe, fluorymetryczne).

Wymienione metody (wysoka czułość analityczna) oraz kontrola jakości poprzez równoległą analizę próbek kilkoma metodami (ICP – AAS – analiza klasyczna), pozwoliły na pełną ocenę składu chemicznego badanych wód. Głównym celem stosowania tak skomplikowanych metod badawczych była konieczność określenia stężeń mikroskładników w celu udokumentowania ewentualnych wpływów zanieczyszczeń przemysłowych na jakość wód. Wyniki badań ogólnych wskazują na mikroelementy jako najwcześniej reagujące wskaźniki zanieczyszczeń, w różnych aglomeracjach miejsko-przemysłowych (Małeck i 1991a, b).

Stężenia normowane przepisami sanitarnymi, określane na podstawie stopnia potencjalnego zagrożenia dla organizmu człowieka, są warunkowane wieloma czynnikami: toksycznością pierwiastków, ich właściwościami biologicznymi, biochemicznymi, interakcjami z innymi mikroskładnikami itp. Fakt, że wiele pierwiastków śladowych jest jednocześnie toksycznych i niezbędnych organizmowi, dodatkowo komplikuje problem określenia realnych kryteriów jakości wody (Kempster 1981). Odrębnym zagadnieniem jest określenie, czy stwierdzone stężenia pierwiastków w wodach są w granicach naturalnego tła, czy też zaznaczają się wpływy antropogeniczne. Według T. Paczesa (1984) najczęściej spotykane zawartości mikroskładników w wodach podziemnych strefy utleniającej wynoszą:

(mikrogramy/dm ³)									
Sr	5–50	Cr	5–10	Ni	0,8–5	Co	0,5–3	Cu	2–8
Pb	1–8	As	1–5	Se	0,5–1	Zn	5–50	Ba	2–10
Mn	10–50	Cd	0,1–0,5	Mo	1–5				

Dla porównania przytoczono wartości stężeń powszechnie występujących mikroskładników w wodach podziemnych na obszarze Podhala oraz na Wyżynie Białostockiej (Małeck i 1989):

	(mikrogramy/dm ³)	
	Podhale	Wyż. Białostocka
Miedź	25	26
Cynk	174	126
Stront	240	253
Bar	123	85

Przy analizie porównawczej, można posłużyć się również średnimi stężeniami mikroskładników, oznaczonymi w regionach dużych zespołów przemysłowych centralnej i zachodniej części Polski. Według J. Romana (1980) na

obszarach o silnych wpływach antropogenicznych, kształtujących chemizm wód podziemnych, średnie stężenia oraz zakresy występowania poszczególnych mikroskładników wynoszą:

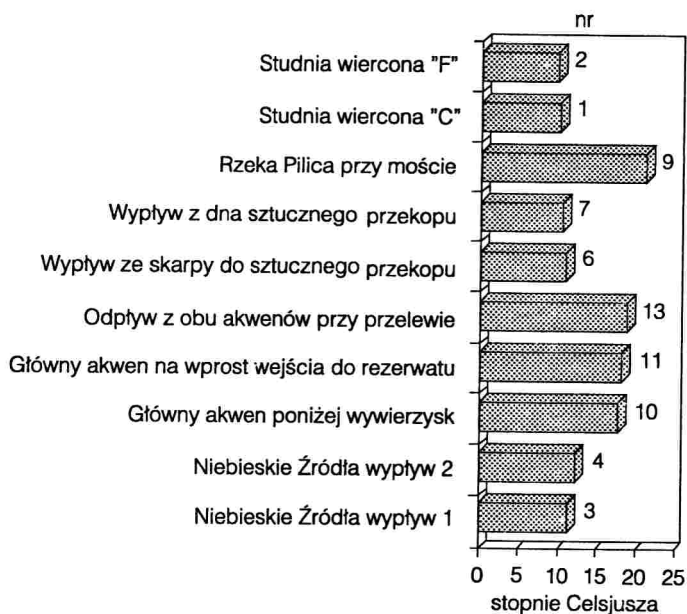
				(mikrogramy/dm ³)	
Cr	3.1	0,01–273	Se	0.55	0,5–7,5
Co	2.3	0,01–53,5	Ba	339	3,0–6720
Zn	310	1,5–6840	Cs	1.8	0,05–958

Ponieważ na badanym obszarze ocena stężeń mikroskładników wód prowadzona była po raz pierwszy, cytowane wcześniej wartości traktowano jako materiał porównawczy.

CHEMIZM WÓD PODZIEMNYCH I POWIERZCHNIOWYCH

Terenowe pomiary podstawowych parametrów fizykochemicznych badanych wód pozwoliły ocenić warunki hydrochemiczne panujące w warstwie wodonośnej oraz w analizowanej strefie wód powierzchniowych. Pomiary potencjału redox w wodach podziemnych wskazywały na warunki silnie utleniające. Są one charakterystyczne dla strefy hipergenezy, świadczą o krótkich drogach krążenia wód i bezpośrednim kontakcie ze strefą aeracji (Eh 100 do 240 mV). W wodach powierzchniowych pomiary redox pozwoliły wskazać te strefy akwenu, w których na skutek zatamowania przepływu oraz nagromadzenia olbrzymich ilości substancji organicznej, szczególnie w okresach panowania wysokiej temperatury powietrza, pojawiały się warunki redukcyjne. Stwierdzono, iż zatamowanie odpływu koło przelewu w Nowym Ludwikowie powodowało obniżenie potencjału redox do wartości –89; –133 mV i wzroście TOC do 22 mg/dm³, prowadząc nieuchronnie do intensyfikacji procesów gnilnych.

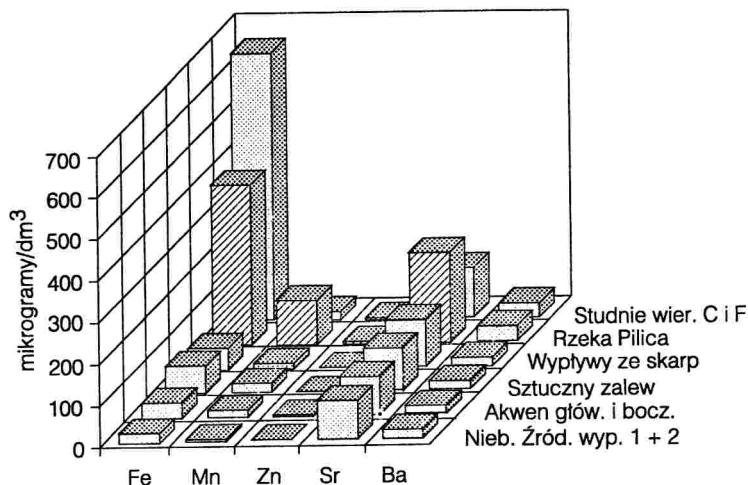
Parametrem, który pozwolił na wstępną identyfikację genezy wód występujących w badanym obszarze, była temperatura. Wody głównych wypływów Niebieskich Źródeł, studni wierconych „C” i „F”, oraz wypływów ze skarp i dna przekopu charakteryzowały się najniższymi temperaturami (rys. 2). Świadczy to o wyłącznym lub dominującym udziale wód podziemnych. Natomiast wody w akwenu w miarę oddalania się od źródeł ulegały stopniowemu ocieplaniu od 17,5°C w punkcie nr 10 do 19,0°C na przelewie w Nowym Ludwikowie (nr 13). Maksymalne wartości 21°C stwierdzono w wodach Pilicy. W czasie drugiego, październikowego opróbowania, z uwagi na znaczne ochłodzenie, temperatury wód uległy ujednoczeniu. Wpłynęło to na zróżnicowanie amplitud w obu okresach badawczych. W opróbowaniu z 12.08.1994 r. przy temperaturze 30,0°C, temperatury wód różniły się o 11°C, natomiast 12.10. tegoż roku oscylowały w granicach 3°C.



Rys. 2. Rozkład temperatury wody z dn. 12.08.1994 w wytypowanych punktach pomiarowych

Fig. 2. Water temperature distribution on 12.08.1994 at the selected testing sites

Wpływy zanieczyszczeń przemysłowych na przekształcenia składu chemicznego wód podziemnych najszybciej dokumentowane są zmianami stężeń i proporcji rozpuszczonych w badanych wodach mikrośladników. W omawianym terenie, pomimo zastosowania bardzo czułych metod analitycznych, w granicach oznaczalności znalazły się jedynie powszechnie występujące w wodach podziemnych mikrośladniki: żelazo, mangan, cynk, stront i bar. Uzyskane stężenia tych śladników oraz zerowe stężenia chromu, miedzi, arsenu, molibdenu, kadmu, ołowiu, litu, niklu, wanadu, tytanu, boru i kobaltu (tab. 2) wskazują, iż badane wody wolne są od zanieczyszczeń przemysłowych, a zawartość mikroelementów jest charakterystyczna dla wód podziemnych w obszarach nieuprzemysłowionych. Oceniając stężenia mikrośladników w wodach powierzchniowych i podziemnych z różnych stanowisk badawczych, zauważalny jest nieco wyższy poziom żelaza, manganu i strontu w wodach powierzchniowych Pilicy oraz wyraźnie antropogeniczna zawartość żelaza w wodach ujmowanych studniami „C” i „F” wynikająca z ich nieeksploatacja. Oprócz wód Pilicy wszystkie pozostałe próby wykazują podobne rozkłady stężeń, zbliżone do wartości charakterystycznych dla wód podziemnych (rys. 3).

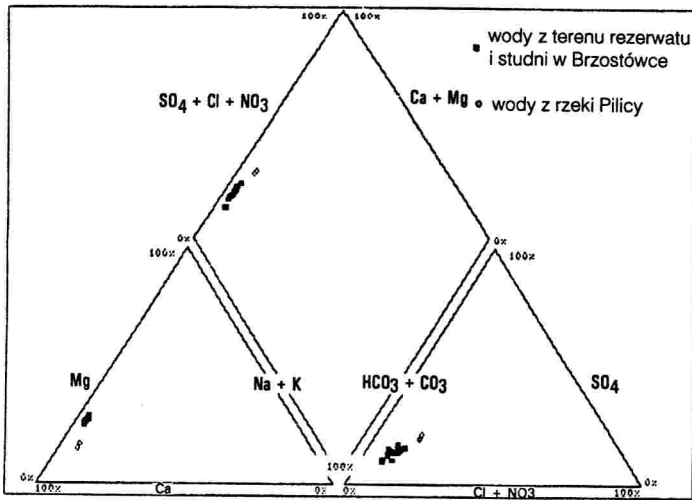


Rys. 3. Porównanie stężeń mikroskładników w wodach powierzchniowych i podziemnych

Fig. 3. Comparison of surface and ground water microcomponent concentration

W zakresie makroskładników dominującymi jonami w badanych wodach są wodorowęglany, jony wapnia i magnezu. Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikłońskiego są to wody dwujonowe, zwane ogólnie wodami prostymi, klasy 9 typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$. Sporadycznie w wodach powierzchniowych akwenów i Pilicy pojawia się 18 klasa hydrochemiczna manifestująca się nieco wyższymi stężeniami magnezu – typu $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$. Udział podstawowych składników, nadających typ hydrochemiczny wodzie, wyrażony w procentach miligramorównoważników, wskazuje na bardzo stabilny, pokrewny skład chemiczny wszystkich analizowanych wód. Jedyne wody rzeki Pilicy wykazywały nieco inny skład anionowy. Kosztem wodorowęglanów dokumentowano większy udział jonów siarczanowych i chlorkowych.

Wody Niebieskich Źródeł, obu akwenów, jak również sztucznego przekopu są w głównej mierze zasilane wodami podziemnymi, o czym świadczy ich skład jonowy przedstawiony graficznie metodą Pipera (rys. 4). Proporcje stężeń kationów i anionów w wodach tych są wręcz analogiczne, co wyraźnie odróżnia je od wód powierzchniowych Pilicy. Opierając się na omówionych wynikach oznaczeń oraz na porównaniach bezwzględnych wartości stężeń makroskładników w obrębie wydzielonych populacji (rys. 5) można stwierdzić, iż akweny Niebieskich Źródeł oraz sztucznego zalewu praktycznie wyłącznie zasilane są wodami piętra jurajskiego. Udział w zasilaniu poprzez opady i spływ powierzchniowy, w ocenie hydrogeochemicznej, jest praktycznie niezauważalny.

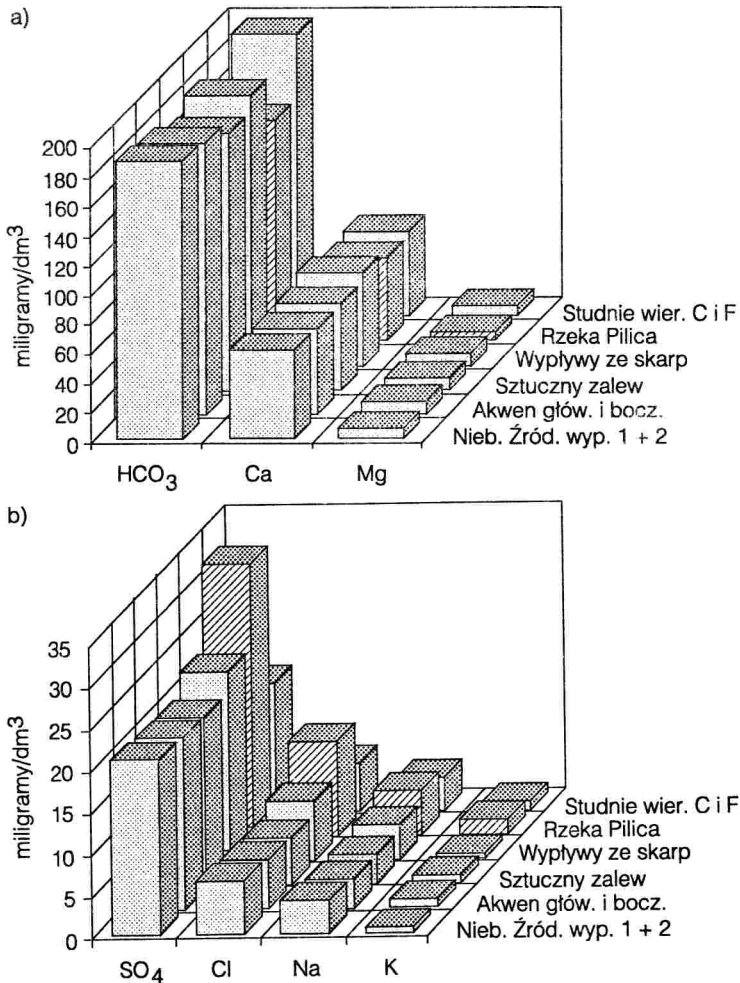


Rys. 4. Porównanie składu jonowego wód podziemnych i powierzchniowych w rejonie rezerwatu Niebieskie Źródła metodą trójliniowego diagramu Pipera

Fig. 4. Comparison of surface and ground water ionic composition nearby the Niebieskie Źródła Springs reserve according to the triangular Piper's diagram method

Oznaczone stężenia, proporcje jonowe oraz typ hydrochemiczny badanych wód, optują za geogenicznym charakterem formowania się ich składu chemicznego. **Jednym z elementów mogących świadczyć o ewentualnych wpływach antropogenicznych są stężenia azotu azotanowego.** Zanieczyszczenia bytowe, jedno z podstawowych zanieczyszczeń komunalnych, najszybciej są rejestrowane wzrostem stężeń związków azotu. W warunkach utleniających w wodach podziemnych, z mineralnych form azotu najczęściej reprezentowane są jony azotanowe. W tego typu środowisku charakteryzują się one również dobrą migracją wodną, stanowiąc czuły wskaźnik zanieczyszczeń. Na podstawie literatury przedmiotu oraz własnych doświadczeń, stężenia azotu azotanowego, oscylujące około $2 \text{ mgN-NO}_3/\text{dm}^3$, stwierdzone w wodach reprezentujących szczelinowo-krasowy poziom wołgu, są nieco podwyższone. Inne mineralne formy występowania azotu w badanych wodach, ze względu na utleniający charakter środowiska i związany z tym rozwój bakterii nityfikacyjnych przeprowadzających jony amonowe w azot gazowy N_2 bądź w azotyny i dalej azotany, stwierdzano jedynie w ilościach śladowych. Azot azotynowy występował w stężeniach rzędu setnych części miligramu, amonowy nie przekraczał $0,3 \text{ mgN-NH}_4/\text{dm}^3$.

Należy zaznaczyć, że proporcjonalnie najwyższe stężenia tych nietrwałych form azotu mineralnego stwierdzano w wodach powierzchniowych akwenów



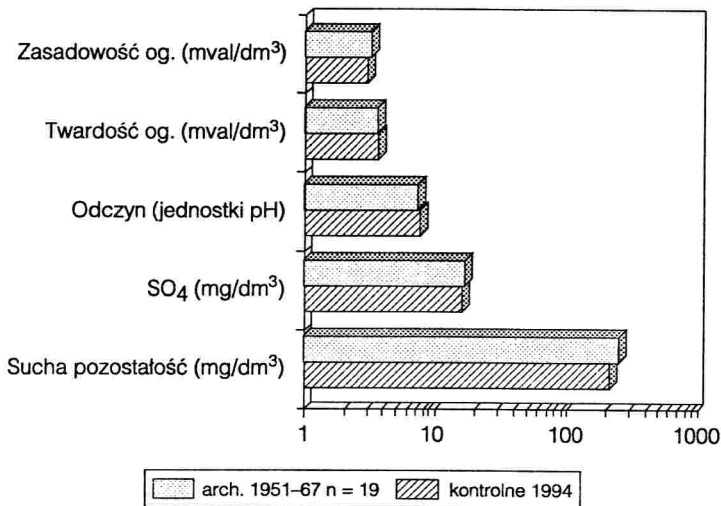
Rys. 5 Porównanie stężeń makroskładników w wodach powierzchniowych i podziemnych

Fig. 5. Comparison of surface and ground water macrocomponent concentration

Niebieskich Źródeł i Pilicy. Charakteryzują się one dużym nagromadzeniem substancji organicznej, o czym świadczy dwukrotnie wyższa wartość całkowitego węgla organicznego – TOC, notowano tu również niższe wartości potencjału redox, który w specyficznych warunkach wykazywał nawet wartości ujemne. Warunki redukcyjne, przy dużym nagromadzeniu substancji organicznych, spowodowały przy udziale bakterii denitryfikacyjnych redukcję azotanów głównie do azotu cząsteczkowego i tylko nieznaczne ilości do formy amonowej. Wyraźnym przykładem zachodzenia tego procesu w wodach powierzchniowych są wyniki analiz z punktu 13, w którym na skutek zatamowania odpływu wód z akwenów zmieniły się radykalnie wartości

redox, a stężenia azotu azotanowego i azotynowego spadły praktycznie do zera (tab. 2). Należy zaznaczyć, że oprócz form mineralnych pierwotną formą występowania, szczególnie w wodach powierzchniowych, są organiczne formy azotu. Azot może występować w związkach organicznych rozpuszczonych w wodzie i częściowo zdysocjowanych zarówno pochodzenia roślinnego, jak i zwierzęcego (Macioszczyk 1987). Pomimo braku tego typu oznaczenia należy sądzić, że w omawianej strefie obok azotu gazowego reprezentowana jest również forma organiczna.

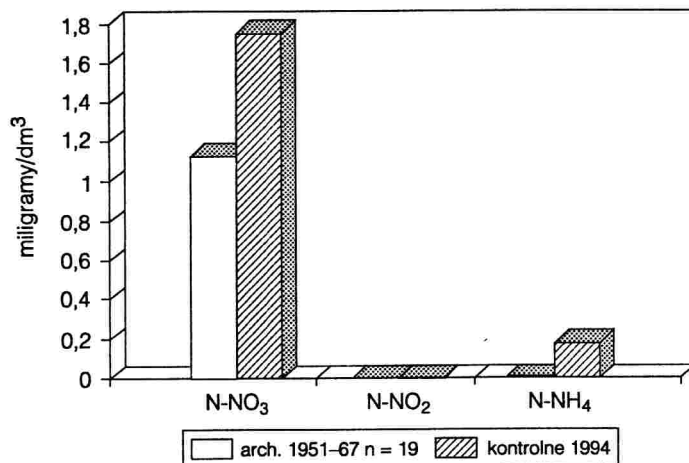
Stale wzrastający udział czynnika antropogenicznego w kształtowaniu składu chemicznego wód podziemnych stwierdzany przez wielu badaczy w różnych regionach Polski sprawił, iż podjęto próbę oceny zmian składu chemicznego wód w badanym obszarze. Posłużono się tu wynikami analiz archiwalnych wód ze studni „C i „F”. Porównanie własnych oznaczeń z wynikami analiz archiwalnych sprzed ponad 27 lat wskazuje na dużą stabilność składu chemicznego wód podziemnych zasilających Rezerwat Niebieskie Źródła (rys. 6). Zasadowość, twardość, odczyn, stężenia siarczanów



Rys. 6. Porównanie stężeń wybranych elementów hydrochemicznych w studni C i F z dwóch okresów badawczych

Fig. 6. Comparison of concentration of the selected hydrochemical elements in the C and F wells of two measurement periods

- total alkalinity
- total water hardness
- reaction
- total solids
- controlled 1994 year
- archival period of 1951-1967

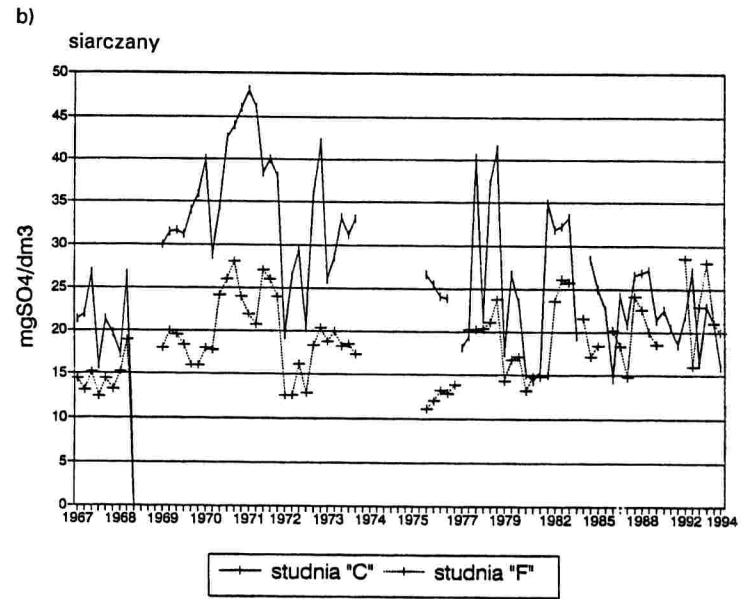
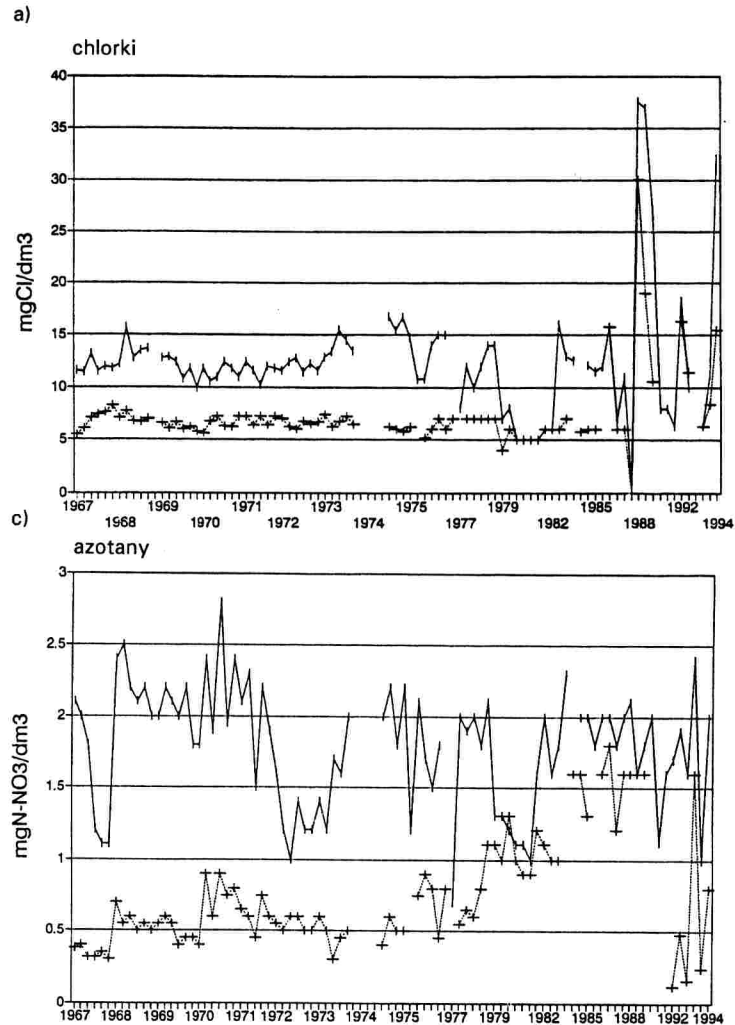


Rys. 7. Porównanie stężeń mineralnych form azotu w studni C i F z dwóch okresów badawczych

Fig. 7. Comparison of nitrogen forms mineral concentrations in the C and F wells of two measurements periods

i suchej pozostałości występowały w tych samych zakresach, jedynie azot wykazał pewną tendencję wzrostu stężeń. W analizach kontrolnych z 1994 roku stwierdzono 30% wzrost stężeń azotu azotanowego i amonowego (rys. 7).

Dla pełniejszej oceny dynamiki zmian składu chemicznego w czasie poddano również opracowaniu bogaty materiał hydrochemiczny uzyskany w MPGK w Tomaszowie Mazowieckim – Wydz. Produkcji Wody, Oddział Technologiczny. Są to 93 pełne analizy chemiczne wód z poziomu ujętego studniami „C” i „F” w Brzostówce z lat 1967–1994. Do interpretacji przyjęto te elementy, które najpełniej obrazują przekształcenia hydrochemiczne w ostatnim ćwierćwieczu. Jon chlorkowy w wodach podziemnych tworzy związki kompleksowe, nie bierze udziału w procesach utleniania i redukcji, praktycznie nie uczestniczy w reakcjach adsorpcji i wymiany, przez co staje się jednym z najaktywniejszych migrantów wodnych (Perelman 1971). Zanieczyszczenia ściekami przemysłowymi bądź bytowymi, ze względu na ich zasolenie, są szybko rejestrowane wzrostem jego stężeń. Ponieważ na badanym obszarze stwierdzono tendencje obniżenia się wartości pH, interpretując antropogeniczne wzrosty stężeń jonów siarczanowych w wodach podziemnych, należy wziąć pod uwagę emisję do atmosfery związków siarki, które powodują zakwaszenie opadów i wzbogacenie ich w siarczany. Tworzące się kwaśne deszcze wywołują zanieczyszczenia obszarowe wód podziemnych, zasilanych infiltracyjnie. Jednak w dalszym ciągu podstawowym antropogenicznym czynnikiem wzrostu stężeń siarczanów w obszarach słabo uprzemysłowionych są zanieczyszczenia rolnicze oraz bytowe.

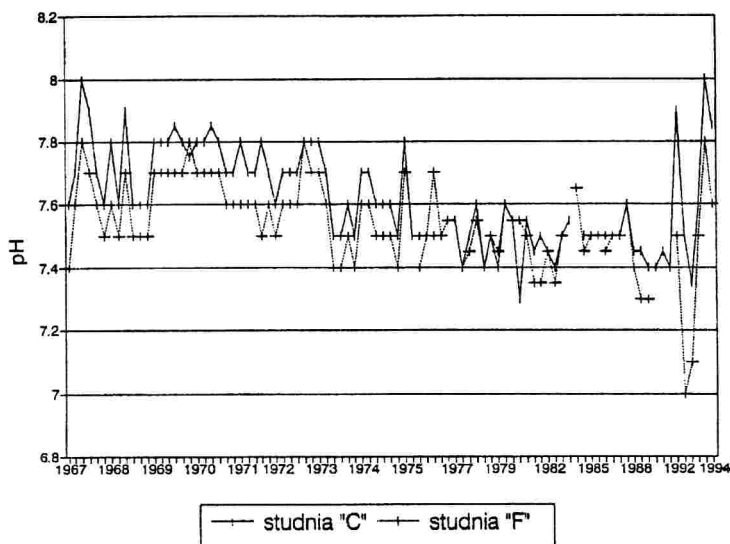


Rys. 8. Zmiany stężeń wybranych elementów hydrochemicznych

Fig. 8. Changes of the selected hydrochemical elements

- chlorides
- sulphates
- nitrates

Analizując wykresy zmian stężeń Cl , SO_4 , N-NO_3 z wielolecia (rys. 8) stwierdzono w całym analizowanym okresie wyraźnie wyższy ich udział w wodach ujmowanych studnią „C” oraz większe w obydwu studniach amplitudy wahań stężeń w ostatnim 5-leciu. Zauważalna jest również tendencja zmniejszania się alkaliczności wód (rys. 9), co jest powszechnie stwierdzanym skutkiem zakwaszenia środowiska. Na obecnym etapie badań trudno jest w sposób pewny określić przyczynę zróżnicowania stężeń chlorków, siarczanów, azotu azotanowego w tej samej warstwie wodonośnej, na niewielkiej odległości, pomiędzy studnią „C” i „F”. Pomimo generalnie jednolitego kierunku spływu wód podziemnych w utworach górnej jury, wody szczelinowo-krasowe mają lokalnie często nieco odmienne uprzywilejowane kierunki drenażu. Na wyższe stężenia analizowanych elementów w studni „C” mogą mieć wpływ wody przesiąkowe ze zlokalizowanych w niewielkiej odległości osadników stacji uzdatniania wód lub dalej położone nie zidentyfikowane ogniska zanieczyszczeń. Znaczne amplitudy wahań analizowanych elementów w ostatnim 5-leciu można tłumaczyć rzadkim włączaniem studzien do eksploatacji, co powodowało brak stabilizacji parametrów charakteryzujących chemizm warstwy wodonośnej i związane z tym zaburzenia hydrochemiczne w strefie oddziaływania studni.



Rys. 9 Zmiany odczynu wód

Fig. 9. Water reaction changes

**AKTUALNE TŁO HYDROGEOCHEMICZNE WÓD
REZERWATU NIEBIESKIE ŹRÓDŁA**

Jednym z najistotniejszych etapów opracowania wyników badań analitycznych jest określenie aktualnego tła hydrogeochemicznego dla podstawowych składników wód. Wyznaczenia zakresu tła dokonano wykorzystując program komputerowy „Statgraphics” (1987) umożliwiający statystyczną obróbkę materiału. Ilość przedziałów klasowych oraz krok skali interpretując na podstawie histogramów rozkładu statystycznego badanych składników ustalano indywidualnie dla każdego elementu hydrochemicznego. Robocze wykresy, po odrzuceniu wartości anomalnie niskich i anomalnie wysokich z uwzględnieniem frekwencji występowania danego przedziału, pozwoliły na wyznaczenie zakresu tła hydrogeochemicznego rozpatrywanego składnika. Współczesne tło hydrogeochemiczne ustalano przy możliwie najszerszym zakresie przedziałów tak, aby wartości przekraczające górną granicę tła jednoznacznie wskazywały na wpływy antropogeniczne. Ze względu na niezbyt liczną populację ($n = 22$) oraz to samo pochodzenie wszystkich wód rezerwatu, uzyskane wyniki interpretowano łącznie bez tworzenia dodatkowych subpopulacji. Histogramy stężeń analizowanych jonów oraz rozkład wartości mineralizacji dały rozkłady zwarte, j-kształtne lub normalne, wskazujące na istnienie w omawianym obszarze wód o podobnym i stabilnym składzie chemicznym. Statystycznej oceny materiałów, dokonano między innymi na podstawie obliczeń wskaźnika zmienności „W”. Jest on ilorazem odchylenia standardowego i wartości średniej próby, stanowi względną miarę rozproszenia zbioru statystycznego i umożliwia porównanie zmienności cech zbiorów o różnych mianach i wartościach (O k t a b a 1966). Ocena ta potwierdza jednolity chemizm wód, mediana niewiele odbiega od wartości średniej próby, zakresy przyjętego współczesnego tła hydrogeochemicznego praktycznie pokrywają się z wartościami dolnego i górnego kwartylu, a współczynnik zmienności tylko sporadycznie przekracza 0,5 (tab. 3).

Tabela 3

Podstawowe dane statystyczne oraz wyznaczone zakresy aktualnego tła hydrogeochemicznego Niebieskich Źródeł ($n = 23$), stężenia w mg/dm^3

Basic statistical data and calculated ranges of the present Niebieskie Źródła Springs hydrogeochemical background ($n = 23$), concentrations in mg/dm^3

Element hydrochemiczny	Min	Max	Średnia	Współcz. zmienności	Mediana	Kwartył		Tło hydrogeochemiczne
						dolny	górnny	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mn	0	0,09	0,022	1,1	0,015	0,006	0,026	0–0,04
Fe	0	0,18	0,055	0,9	0,03	0,02	0,073	0–0,08

Tabela 3 (cd.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sr	0,085	0,156	0,099	0,2	0,091	0,087	0,1	0,8–0,11
Ba	0,019	0,047	0,024	0,3	0,02	0,02	0,025	0,018–0,028
S.Poz.	198	246	220	0,07	217	208	234	200–250
Na	3,2	5,7	4	0,2	3,8	3,5	4,4	3–5
K	0	1,5	0,8	0,4	0,8	0,5	1	0,4–1,0
Ca	55	67	60	0,05	60	58	62	55–65
Mg	7,5	11,3	8,6	0,11	8,3	8	8,8	7–10
N–NH ₄	0,12	0,28	0,175	0,2	0,165	0,16	0,19	0,1–0,2
Cl	4,7	9,8	6,4	0,2	5,9	5,5	7,2	5–8
SO ₄	12,9	25,1	20	0,16	20	18	22	15–25
HCO ₃	171	208	188	0,05	190	183	195	170–210
N–NO ₂	0	0,2	0,044	1,1	0,04	0	0,08	0–0,1
N–NO ₃	0,01	2,48	1,47	0,5	1,78	0,78	2,09	0,7–2,3
SiO ₂	10,2	12,7	11,5	0,06	11,5	11	12	10–13

Porównanie aktualnego tła hydrogeochemicznego z wynikami analiz cytowanych w opracowaniu S. Turka i C. Gaika (1986) potwierdza stałość składu chemicznego wód zasilających Niebieskie Źródła (tab. 4)

Tabela 4

Porównanie zakresów stężeń wybranych elementów hydrochemicznych wg S. Turek, C. Gaik (1986) ze współcześnie wyznaczonym tłem hydrogeochemicznym

Comparison of concentration ranges of the selected hydrochemical elements after S. Turek, C. Gaik (1986) with the presently calculated hydrogeochemical background

mg/dm ³	S. Turek, C. Gaik (1986)	Wg autora aktualnie
Sucha Pozost.	200–300	200–250
Ca	58–63,6	55–65
Mg	0–21,6	7–10
Cl	2,7–7	5–8
SO ₄	10–27	15–25
HCO ₃	140–191	170–210

OCENA JAKOŚCI WÓD

Podstawowym kryterium oceny jakości wód jest rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4.05.1990 r. (Dz.Ust. nr 35 z 31.05.1990 r.). Dotyczy ono zarówno wód powierzchniowych, jak i podziemnych używanych do celów pitnych. Opierając się na tej normie stwierdzono, że żaden z oznaczanych elementów w wodach badanego obszaru nie przekroczył najwyższych dopuszczalnych stężeń – klasyfikując wody te jako pitne bez dodatkowego uzdatniania. Również rozporządzenie Ministra OŚZNiL, z dnia 5.11.1991 r. Dz.U. nr 116, poz. 503 w sprawie wartości wskaźników zanieczyszczeń śródładowych wód powierzchniowych pozwala zaliczyć wody te do pierwszej klasy czystości wskazując jedynie na niewielkie przekroczenia azotu azotanowego. Ponieważ badane wody są genetycznie silnie związane z wodami podziemnymi, dla pełnej oceny ich jakości zastosowano również klasyfikacje jakości i stopnia zanieczyszczenia zwykłych wód podziemnych Polski (Bła s z y k, M a c i o s z c z y k o w a 1993). Opierając się na założeniach tej klasyfikacji badane wody w znacznej przewadze należą do klasy jakości 1a, wód najwyższej jakości, bardzo czystych o naturalnym chemizmie. Tylko nieliczne próby na skutek podwyższonych wartości azotu amonowego i azotynowego oraz żelaza, kwalifikowane były do klasy 1b i 1c – wód dobrej jakości bardzo nieznacznie odbiegającej od normy, słabo zmienionych antropogenicznie. Regionalnej oceny uzyskanych wyników badań dokonano na podstawie zakresów współczesnego tła hydrogeochemicznego (tab. 5), ustalonych przez zespół pracowników Uniwersytetu Śląskiego dla zbliżonych środowisk wód szczelinowo-krasowych serii węglanowych (R ó z k o w s k i 1990).

Tabela 5

Zestawienie wartości współczesnego tła hydrogeochemicznego wybranych elementów wód szczelinowo-krasowych z regionów południowej Polski

Present hydrogeochemical background values of the selected fissure-karstic water of the southern regions of Poland

Element hydrochem. (mg/dm ³)	Trias regionu Śląsko- -Krakowskiego (zbiornik Myszków)	Górna Jura regionu Krakowsko- -Wieluńskiego	Niebieskie Źródła
Sucha pozost.	200–600	150–520	200–250
Ca	25–141	30–130	55–65
Mg	8–48	2–18	7–10
Fe	0–0,42	0–0,4	0–0,08
Cl	2–81	0–40	5–8
SO ₄	3,7–150	0–50	15–25
N–NO ₃	0–1,8	0–1,8	0,7–2,3

Z tego zestawienia wynika, że w wodach Niebieskich Źródeł oznaczone stężenia interpretowanych składników występowały w zakresie wartości niższych w stosunku do wód pozostałych regionów. Jedynym elementem, którego zakresy tła hydrochemicznego wskazują na nieco wyższe zawartości w badanych wodach, jest azot azotanowy. Wiążąc to ze stwierdzonymi wcześniej podwyższonymi wartościami innych form mineralnych azotu możemy wskazać na wpływ zanieczyszczeń, które rejestrowane są nieznacznie wyższymi stężeniami tego pierwiastka. Trudno w sposób pewny definiować przyczyny powstania tej anomalii. Wydaje się, że można wiązać ją z niekorzystnym oddziaływaniem wód przesiąkowych z odstożników osadu powstałego w procesie uzdatniania wód ujęcia komunalnego lub w dalszej odległości przesiąkania zanieczyszczeń bytowych i rolniczych w strefach zasilania warstwy wodonośnej.

WNIOSKI KOŃCOWE

Pomimo stwierdzenia symptomów wpływów antropogenicznych sumaryczna ocena jakości wód zasilających Niebieskie Źródła jest bardzo wysoka.

Wody Niebieskich Źródeł, obu akwenów oraz zbiornika wodnego między rezerwatem a korytem Pilicy są w głównej mierze zasilane wodami podziemnymi. Stężenia poszczególnych składników, proporcje jonowe oraz typ hydrochemiczny badanych wód przemawiają za geogenicznym charakterem formowania się ich składu chemicznego.

Pomimo zastosowania bardzo czułych metod analitycznych w granicach oznaczalności znalazły się jedynie powszechnie występujące w wodach podziemnych mikroskładniki: żelazo, mangan, cynk, stront i bar. Wskazuje to, że badane wody są wolne od zanieczyszczeń przemysłowych.

Przy stabilności składu chemicznego wód, na przestrzeni wielolecia, elementem, który może świadczyć o ewentualnych wpływach antropogenicznych, są stężenia azotu azotanowego. Tak więc, mimo stwierdzonej wysokiej jakości wód Niebieskich Źródeł, pewien niepokój budzi zauważalna tendencja wzrostu koncentracji związków azotu. Fakt ten wskazuje jednoznacznie na konieczność objęcia Niebieskich Źródeł badaniami monitoringowymi.

LITERATURA

- Błaszyk T., Macioszczyk A., 1993, *Klasyfikacja jakości zwykłych wód podziemnych dla potrzeb monitoringu środowiska*, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa
- Kempster P. L., 1981, *Toxicity versus essentiality – a problem in defining water quality criteria*. *Int. Conf. Heavy metals in the environment*, Amsterdam. World Health Organisation
- Macioszczyk A., 1987, *Hydrogeochemia*, PWN, Warszawa

- Małecki J. J., 1989, *Antropogeniczne przekształcenia chemizmu wód podziemnych w aglomeracjach miejskich zlokalizowanych w dolinach rzek Białego Dunajca i Białej*, Bibl. Wydz. Geologii UW
- Małecki J. J., 1991a, *Rola mikroskładników w ocenie antropogenicznych przekształceń chemizmu wód podziemnych. Współczesne problemy hydrogeologii. V-te Ogólnopolskie Sympozjum Warszawa-Jachranka*, Wyd. SGGW-AR, Warszawa
- Małecki J. J., 1991b, *The forecast of the anthropogenic transformations of the chemical composition of groundwaters in the urban areas*, Kwart. Geologiczny, nr 4/91, t. 35
- Okta W., 1966, *Elementy statystyki matematycznej i metodyka doświadczalnictwa*, PWN, Warszawa
- Paczes T., 1984, *Geochemia pitewnych podziemnych wod. Obrazowanie i modelowanie chemiczskowo sostawa. 27 Międzynarodowy Geologiczski Kongres Moskwa 4–14.08.84*, Izd. „Nauka”, Moskwa
- Perelman A. J., 1971, *Geochemia krajobrazu*, PWN, Warszawa
- Roman J., 1980, *Zanieczyszczenia wód podziemnych w obrębie dużych zespołów przemysłowych*, Gospodarka Wodna, nr 8/9, Warszawa
- Rózkowski A., 1990, *Szczelinowo-krasowe zbiorniki wód podziemnych Monokliny Śląsko-Krakowskiej i problemy ich ochrony*, Wydawnictwo SGGW-AR, Warszawa
- Statgraphics – Copyright 1987, STSC, Inc. and Statistical Graphics Corporation
- Turek S., Gaik C., 1986, *Ekspertyza w sprawie przyczyn spadku ciśnienia i wydajności Niebieskich Źródeł k/Tomaszowa Mazowieckiego*, Archiwum Urzędu Wojewódzkiego Wydziału Ochrony Środowiska, Gospodarki Wodnej i Geologii w Piotrkowie Trybunalskim

Katedra Ochrony Środowiska
i Zasobów Naturalnych
Uniwersytetu Warszawskiego

Jerzy J. Małecki

SUMMARY

On the basis of the existing examination results of the hydrogeological conditions, literature and the author's field research 15 points were chosen for taking water samples to determine, by laboratory tests, their macro- and microcomposition. Altogether 37 hydrochemical elements were determined to supply documentary evidence for a possible influence of the industrial effluents upon the water quality. It was found that damming the flow from the water region near the overflow in Nowy Ludwików (fig. 1) made redox potential reduction which leads to a decay process intensification.

The participation of the basic components, which gives the water its hydrochemical type, is stable and of similar composition in each of the samples analysed. Nitrite nitrogen concentration is one of the elements which can testify to possible anthropogenic effects. In spite of the man's economic activity the total evaluation of the water quality supplying the Niebieskie Źródła Springs is very high.