

ZRÓŻNICOWANIE TŁA HYDROGEOCHEMICZNEGO WÓD PODZIEMNYCH EKSPLOATOWANYCH W ZLEWNI BIEBRZY

DIVERSITY OF THE HYDROGEOCHEMICAL BACKGROUND OF GROUNDWATER EXPLOITED IN THE BIEBRZA CATCHMENT

KRZYSZTOF JÓZWIAK¹, SŁAWOMIR FILAR¹, MAGDALENA NIDENTAL¹,
DOROTA WĘGLARZ¹, ELŻBIETA PRZYTUŁA¹

Abstrakt. W artykule zaprezentowano wyniki badań własnych oraz zebranych archiwalnych analiz wód podziemnych z obszaru zlewni Biebrzy. Zebrany pakiet 2326 analiz z lat 1951–2017 ze wszystkich poziomów wodonośnych posłużył jako baza do określenia zakresu tła hydrogeochemicznego dla wybranych wskaźników (temperatura, pH, PEW, sucha pozostałość, zasadowość, utlenialność, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , F^- , PO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Ba, B, Ni, Al). Wyniki badań fizykochemicznych wód podziemnych zlewni Biebrzy stanowią wypadkową funkcji zmiennych losowych (procesy naturalne), na które oddziałują czynniki dodatkowe (procesy antropogeniczne): rozmieszczenie, typ i funkcja ognisk zanieczyszczeń, procesy hydrogeochemiczne zachodzące w strefie aeracji i saturacji, trendy zmian jakości wód oraz sposób opróbowania i stosowane metody analityczne. Zmienne te poddano analizie statystycznej, w celu określenia ich rozkładu i wykrycia wartości odbiegających (anomalnych). Efektem końcowym było uzyskanie zakresu tła hydrogeochemicznego dla każdego parametru.

Słowa kluczowe: tło hydrogeochemiczne, badania regionalne, zlewnia Biebrzy.

Abstract. The paper presents the results of our own and archival physicochemical analyses of groundwater from the Biebrza catchment. The archival data include 2,326 physicochemical analyses performed between 1951 and 2017. These data formed the basis for determining the hydrogeochemical background range for selected parameters (temperature, pH, electrical conductivity of water, dry residue, alkalinity, oxygen consumption, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , F^- , PO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Ba, B, Ni, Al). The results of physicochemical investigations of groundwater in the Biebrza catchment are the function of random variables (natural processes), which are influenced by additional factors (anthropogenic processes): distribution, type of pollution, hydrogeochemical processes occurring in the unsaturated and saturated zone, trends of changes of water quality, the sampling and analytical methods used. These variables were the subject of statistical analysis to determine their distribution and detect anomalies. Finally hydrogeochemical background ranges have been determined for each parameter.

Key words: hydrogeochemical background, regional research, Biebrza catchment.

WSTĘP

Tło hydrogeochemiczne, rozumiane jako charakterystyczny dla badanej jednostki zakres stężeń elementów hydrogeochemicznych, jest powszechnie stosowaną miarą chemizmu wód podziemnych. Badanie tła hydrogeochemicznego znajduje szerokie zastosowanie zarówno w hydro-

geologii, jak i ochronie środowiska (Macioszczyk, 1987; Domenico, Schwartz, 1990; Appelo, Postma, 1993; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002; Witczak i in., 2013).

Celem pracy było zbadanie, czy w latach 1951–2017 zauważalna jest zmiana charakterystycznych stężeń poszczególnych składników wód przydatnych przy ocenie antropogenicznego przekształcenia chemizmu wód podziemnych.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: krzysztof.jozwiak@pgi.gov.pl, slawomir.filar@pgi.gov.pl, magdalena.nidental@pgi.gov.pl, dorota.weglarz@pgi.gov.pl, elzbieta.przytula@pgi.gov.pl.

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Zlewnia Biebrzy (zlewnia III rzędu, należąca do dorzecza Wisły) jest położona w północno-wschodniej części Polski (fig. 1), na pograniczu województw warmińsko-mazurskiego i podlaskiego. Wschodnią granicę stanowi granica Polski z Białorusią. Północną oraz północno-wschodnią i południowo-wschodnią granicę wyznacza dział wodny I rzędu Wisły, odpowiednio Zalewu Wiślanego i Niemna. Zachodnią granicę wyznacza dział wodny III rzędu Pisy, południowo-zachodnią – dział wodny III rzędu Narwi od Biebrzy do Pisy, a południową – dział wodny III rzędu Narwi do Biebrzy.

Opisywany obszar stanowią tereny młodoglacjalne, m.in. Wzgórza Szeskie, Pojezierze Elckie czy Zachodniosuwalskie. Obszary te charakteryzują się występowaniem różnorodnych form morenowych, przekraczających miejscami wysokość 250 m n.p.m. (północna część zlewni). Są to tereny, na których licznie występują jeziora, głównie wytopiskowe i rynnowe. W krajobrazie młodoglacjalnym we wschodniej części zlewni Biebrzy, w granicy ostatniego zlodowacenia, uwidoczni się sandr augustowski z jeziorami. Jest to piaszczysta równina poprzecinana dolinami rzek oraz jezior.

Południowy fragment zlewni Biebrzy stanowią tereny wysoczyzn staroglacjalnych (Wysoczyzna Kolneńska, Białostocka, Wzgórza Sokólskie). Obszary te charakteryzują się występowaniem różnorodnych form kemowych i morenowych, których kulminacje dochodzą do 200 m n.p.m., natomiast są pozbawione jezior.

Obszary wysoczyznowe graniczą z niżej położonymi terenami Kotliny Biebrzańskiej, której dno jest położone na wysokości ok. 100 m n.p.m. Jest to piaszczysta równina poprzecinana płaskimi i szerokimi dolinami rzek, w obrębie których dominują łąki i pastwiska. Dolina Biebrzy stanowi natomiast meandrujące pasmo rzeki wraz z jej tarasami – zalewowym (bagiенno-łąkowym) i nadzalewowym (zalesionym, piaszczystym) wraz z wyspami mineralnymi.

Na obszarze zlewni Biebrzy wody podziemne o znaczeniu użytkowym powszechnie występują w piętrze czwartorzędowym, a na południu – w paleogeńsko-neogeńskim (fig. 2). Paleogeńsko-neogeńskie poziomy wodonośne często pozostają w więzi hydraulicznej z poziomem czwartorzędowym. Głębsze piętra wodonośne są słabo rozpoznane, udokumentowane głębokimi otworami zlokalizowanych w rejonach pozbawionych płytszych poziomów wodonośnych lub otworami badawczymi pozbawionymi badań hydrogeologicznych.

ZAKRES I METODY BADAŃ

Ocena tła hydrogeochemicznego wymaga interpretacji dużych zbiorów danych analitycznych. Charakterystykę właściwości fizykochemicznych wód podziemnych zlewni Biebrzy oparto na wynikach analiz laboratoryjnych wykonanych w ramach prac nad dokumentacją hydrogeologiczną (Filar i in., 2018), danych z punktów monitoringowych sieci obserwacyjno-badawczej stanu chemicznego wód podziemnych państwowej służby hydrogeologicznej, analiz archiwalnych, wykonanych i zebranych w ramach opracowania

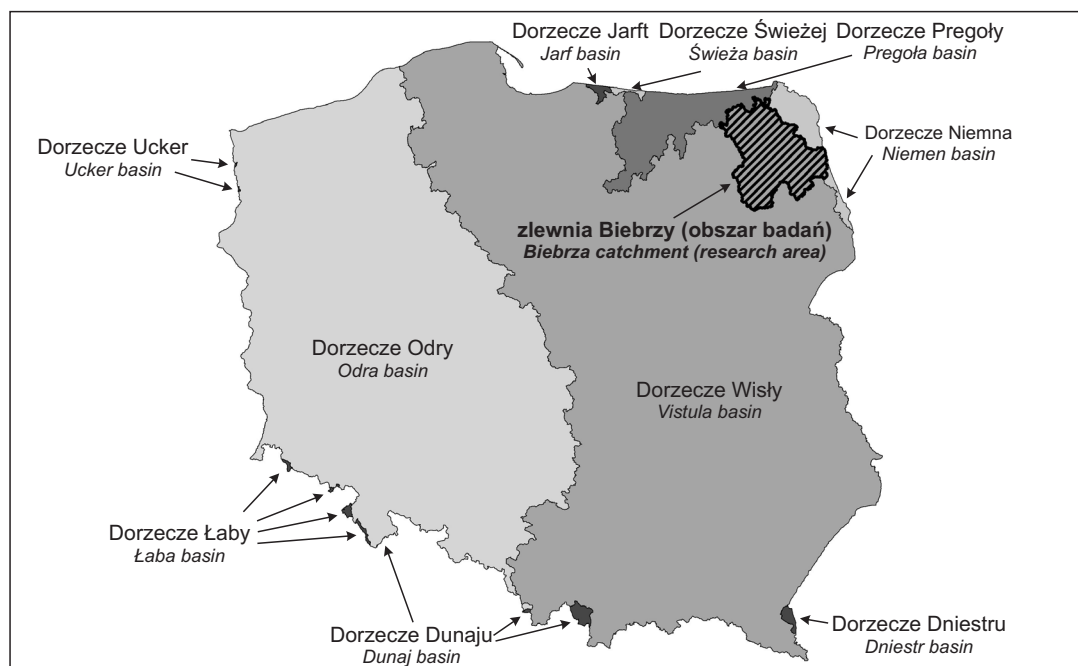


Fig. 1. Lokalizacja obszaru badań

Location of the investigation area

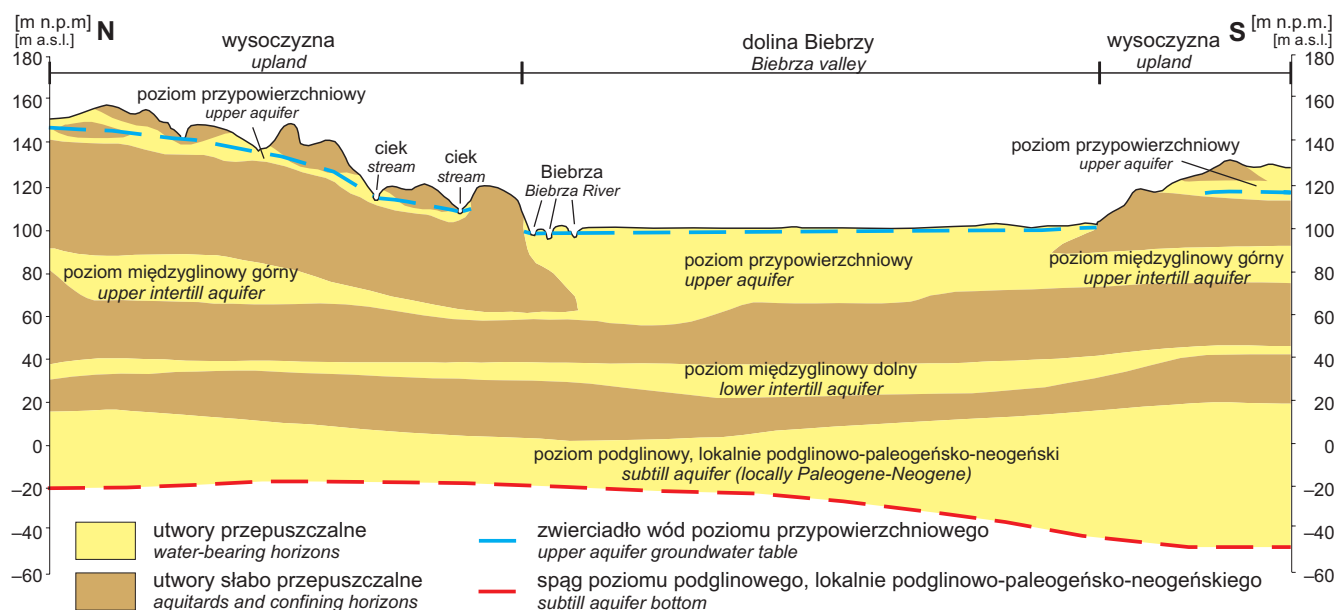


Fig. 2. Schemat występowania poziomów wodonośnych na obszarze zlewni Biebrzy

The schema of occurrence of aquifers in the Biebrza catchment

Mapy Hydrogeologicznej Polski² oraz mapy Pierwszy Poziom Wodonośny – wrażliwość na zanieczyszczenie i jakość wód³ oraz informacji od użytkowników ujęć.

Wyniki badań fizykochemicznych wód podziemnych zlewni Biebrzy stanowią wypadkową funkcji zmiennych losowych (procesy naturalne), na które oddziałują czynniki dodatkowe (procesy antropogeniczne): rozmieszczenie, typ i funkcja ognisk zanieczyszczeń, procesy hydrogeochemiczne zachodzące w strefie aeracji i saturacji, trendy zmian jakości wód, sposób opróbowania i stosowane metody analityczne. Zmienne te poddano analizie statystycznej, w celu określenia ich rozkładu i wykrycia obserwacji znacznie odbiegających od przeciętnych (anomalnych).

Łącznie, do oceny stanu chemicznego zebrano i przeanalizowano 2326 analiz wód podziemnych ze wszystkich poziomów wodonośnych wykonanych w latach 1951–2017. W populacji znajduje się 2034 analizy wód ze studni wierconych oraz 292 analizy ze studni kopanych, źródeł, sond penetrujących i innych punktów dokumentacyjnych.

KRYTERIA ELIMINACJI ANALIZ Z POPULACJI DANYCH

Dla łącznej liczby zestawionych analiz wód podziemnych ze wszystkich poziomów wodonośnych przeprowadzono selekcję, mającą na celu uzyskanie wiarygodnego przestrzennego opisu chemizmu i jakości wód. W tym celu w podanej niżej charakterystyce wód podziemnych dokumentowanego obszaru:

- dla otworów z więcej niż jedną analizą uwzględniano analizę, której wiarygodność uznano za najwyższą;

- dla obszarów sandrowych i doliny Biebrzy dla pierwszej warstwy wodonośnej odrzucono analizy starsze niż 25 lat. Wodonośce te są drenowane przez regionalną bazę drenażu – Biebrzę, co powoduje, że czas przebywania wody w systemie jest krótszy niż 25 lat;
- odrzucono analizy, w których zidentyfikowano występowanie anomalnie wysokich/ niskich wartości poszczególnych parametrów fizykochemicznych.

Po selekcji danych uzyskano zbiór 1289 wyników analiz, które wykorzystano do wyznaczenia zakresu tła w zlewni. Analizą statystyczną w celu odrzucenia błędów grubych objęto parametry tła hydrogeochemicznego wód podziemnych przedstawione w tabeli 1.

Do wyznaczenia tła regionalnego zastosowano metodę zaproponowaną przez Macioszczyk (1990). Zgodnie z tą metodą, za zakres tła hydrogeochemicznego proponuje się uznawać wartości między 10% a 90% percentyl.

WYNIKI I DYSKUSJA

Ze względu na dużą zmienność warunków hydrogeologicznych piętra czwartorzędu na badanym obszarze, zakres tła hydrogeochemicznego przedstawiono z podziałem na:

- pierwszy poziom wodonośny;
- poziom międzyglinowy górny;
- poziom międzyglinowy dolny;
- poziom podglinowy.

Dla pierwszego poziomu wodonośnego dodatkowo zastosowano podział odnoszący się do głównych jednostek

² Wykorzystano arkusze: 69, 70, 71, 72, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 296, 297, 298, 299, 300, 301 *Mapy Hydrogeologicznej Polski* w skali 1 : 50 000.

³ Wykorzystano arkusze: 104, 108, 109, 147, 148, 149, 185, 221, 222, 223, 259, 260, 297, 298, 299 *Mapy Pierwszy Poziom Wodonośny – wrażliwość na zanieczyszczenie i jakość wód* w skali 1 : 50 000.

Tabela 1

**Liczebność wskaźników fizyczno-chemicznych wód podziemnych w zlewni Biebrzy –
łącznie dla wszystkich warstw wodonośnych**

The number of physicochemical indicators of Biebrza catchment groundwater – in total for all aquifers

Wskaźnik	Jednostka	Pierwszy poziom wodonośny (W/S/DB*)	Poziom międzyglinowy górny	Poziom międzyglinowy dolny	Poziom podglinowy
Temperatura	°C	102/86/69	11	2	1
Odczyn pH	–	430/184/87	352	118	64
PEW	mS/cm	202/151/86	124	47	32
Sucha pozostałość	mg/dm ³	169/36/6	166	57	26
Zasadowość ogólna	mval/dm ³	260/67/11	266	85	37
Utlenialność	mgO ₂ /dm ³	272/59/6	260	81	49
Wodorowęglany	mg/dm ³	74/35/13	106	44	18
Siarczany	mg/dm ³	327/159/84	263	87	42
Chlorki	mg/dm ³	418/174/86	347	115	62
Azotany	mg/dm ³	411/172/85	345	116	63
Azotyny	mg/dm ³	409/171/82	345	114	62
Amoniak	mg/dm ³	413/176/85	346	115	63
Fluorki	mg/dm ³	75/35/10	110	45	20
Fosforany	mg/dm ³	73/33/13	106	44	18
Wapń	mg/dm ³	96/47/16	137	49	23
Magnez	mg/dm ³	95/47/16	138	49	23
Sód	mg/dm ³	76/35/14	108	44	18
Potas	mg/dm ³	76/35/14	106	44	18
Żelazo	mg/dm ³	347/105/22	367	121	67
Mangan	mg/dm ³	343/104/19	366	121	67
Cynk	mg/dm ³	346/104/19	369	121	67
Chrom	mg/dm ³	348/104/19	370	121	67
Miedź	mg/dm ³	348/104/19	370	121	67
Bar	mg/dm ³	340/104/19	364	121	67
Bor	mg/dm ³	340/105/19	365	121	67
Nikiel	mg/dm ³	332/95/13	339	112	58
Glin	mg/dm ³	340/104/19	365	121	67

* W – obszary wysoczyzn, S – obszary sandrowe, DB – Dolina Biebrzy

* W – upland areas, S – sandur areas, DB – Biebrza valley

geologiczno-morfologicznych w zlewni Biebrzy – doliny Biebrzy, obszarów sandrowych oraz wysoczyzn polodowcowych. Wyodrębnienie to dla charakterystyki chemizmu i jakości wód w utworach czwartorzędowych ma na celu osobne zobrazowanie składu i jakości dla warstwy położonej najpłycej i pozbawionej izolacji, która jest najbardziej narażona na zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego. Pozostałe warstwy wodonośne (poziom międzyglinowy górny i dolny oraz podglinowy połączony z poziomem neogeńskim i paleogeńskim) zostaną omówione bez nawiązania do jednostek geomorfologicznych.

**PIERWSZY POZIOM WODONOŚNY –
DOLINA BIEBRZY**

Pierwszy poziom wodonośny w dolinie Biebrzy charakteryzuje się występowaniem wód dwu-, trzy- i czterojonowych. Według klasyfikacji hydrochemicznej Szczukariewa-Prikłonskiego są to wody typu: HCO₃-Ca, HCO₃-Ca-Mg, HCO₃-SO₄-Ca oraz HCO₃-SO₄-Ca-Mg. Na występujące typy wód niewątpliwie wpływ mają głównie czynniki naturalne.

Wody tego poziomu należą do wód słodkich o przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) mieszczącej się w przedziale 111,0–2176,0 μS/cm. Odczyn wód zawiera się między 6,6 a 8,8, co kwalifikuje wody do wód od słabo kwaśnych po słabo zasadowe. Dominującymi jonami są wodorowęglany, występujące w stężeniach od 113,0 do 866,5 mg/dm³, siarczany (0,0–243,9 mg/dm³), chlorki (0,5–196,1 mg/dm³), wapń (38,3–190,4 mg/dm³), magnez (4,3–45,6 mg/dm³), azotany (0,00–40,50 mg/dm³), azotyny (0,00–3,53 mg/dm³), amoniak (0,00–13,60 mg/dm³). Najwyższe stężenia żelaza zanotowano w miejscowościach Łoje-Awissa (2,41 mg/dm³), Sosnowo (2,53 mg/dm³) i Zajki (6,95 mg/dm³).

**PIERWSZY POZIOM WODONOŚNY –
OBSZARY SANDROWE**

Pierwszy poziom wodonośny w obszarze sandrowym charakteryzuje się występowaniem wód dwu-, trzy- i czterojonowych. Według klasyfikacji hydrochemicznej Szczukariewa-Prikłonskiego są to wody typu: HCO₃-Ca, HCO₃-Ca-Mg, HCO₃-SO₄-Ca oraz HCO₃-Cl-Ca-Mg. Na występujące typy wód wpływ mają czynniki antropogeniczne,

głównie pochodzenia rolniczego i pochodzącego od drobnej, rozproszonej zabudowy.

Wody tego poziomu należą głównie do wód słodkich o przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) mieszczącej się w przedziale 192,0–1848,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Przewodność jest przekroczona w studniach wierconych tylko w większych aglomeracjach (Elk, Augustów), poza nimi podwyższone wartości zanotowano w studniach kopanych w poszczególnych wsiach. Odczyn wód zawiera się między 6,6 a 8,3, co kwalifikuje wody do wód od słabo kwaśnych po słabo zasadowe. Dominującymi jonami są wodorowęglany, występujące w stężeniach od 155,0 do 590,0 mg/dm^3 , siarczany (0,0–237,0 mg/dm^3), chlorki (0,9–499,3 mg/dm^3), wapń (61,2–176,7 mg/dm^3), magnez (5,7–38,7 mg/dm^3), azotany (0,00–141,00 mg/dm^3), azotyny (0,00–0,43 mg/dm^3), amoniak (0,00–4,00 mg/dm^3). Najwyższe stężenia żelaza zanotowano

w miejscowościach Nowinka (1,73 mg/dm^3), Grajewo (1,43 mg/dm^3) i Dąbrowa Białostocka (1,90 mg/dm^3). Z innych związków należy zwrócić uwagę na podwyższone stężenia cynku w studni kopanej w Pijawne Polskie (2,24 mg/dm^3).

PIERWSZY POZIOM WODONOŚNY – OBSZAR WYSOCZYŹN

Pierwszy poziom wodonośny charakteryzuje się występowaniem wód dwu-, trzy- i czterojonowych. Według klasyfikacji hydrochemicznej Szczukariewa–Prikłońskiego są to wody typu: $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$ oraz $\text{Cl-HCO}_3\text{-Ca-Na}$. Na występujące typy wód niewątpliwie wpływ mają czynniki antropogeniczne, głównie w obszarach miejskich.

Tabela 2

Zakres tła hydrogeochemicznego wód pierwszego poziomu wodonośnego

Hydrogeochemical background of the first water level

Wskaźnik	Jednostka	Zakres tła hydrogeochemicznego (Wysoczyzna Sandr Dolina Biebrzy)		
		1951–1980	1981–2000	2001–2017
Temperatura	°C	–*	–	9,30–14,69
		–	–	8,70–15,50
		–	–	9,34–14,78
Odczyn pH	–	7,00–7,60	7,07–7,80	7,19–7,75
		–	7,20–7,80	7,11–7,89
		–	–	7,10–7,87
PEW	mS/cm	–	380,8–685,8	447,0–992,2
		–	600,8–716,0	391,3–973,0
		–	–	269,3–809,6
Sucha pozostałość	mg/dm ³	220,0–459,3	254,4–391,3	264,0–517,2
		–	231,5–474,0	240,8–390,3
		–	–	202,2–383,0
Zasadowość	mval/dm ³	3,50–7,60	3,60–6,81	3,70–8,85
		–	3,84–7,92	4,20–10,00
		–	–	2,95–5,80
Utlenialność	mgO ₂ /dm ³	1,10–5,60	1,00–5,55	1,32–6,00
		–	1,00–6,50	1,58–5,06
		–	–	2,78–6,84
Wodorowęglany	mg/dm ³	173,20–455,70	251,71–372,44	194,80–430,03
		–	281,60–490,80	228,68–397,80
		–	–	124,70–281,20
Siarczany	mg/dm ³	0,00–67,80	0,00–100,29	2,98–68,00
		–	1,40–49,96	1,40–68,70
		–	–	4,35–60,45
Chlorki	mg/dm ³	2,65–24,00	2,52–25,20	3,40–44,80
		–	2,70–22,35	4,00–39,17
		–	–	2,43–33,83
Azotany	mg/dm ³	0,00–3,00	0,000–5,580	0,000–30,680
		–	0,000–1,000	0,000–34,280
		–	–	0,050–10,050
Azotyny	mg/dm ³	0,000–0,010	0,000–0,007	0,000–0,070
		–	0,000–0,007	0,000–0,090
		–	–	0,005–0,139
Amoniak	mg/dm ³	0,000–1,000	0,020–0,590	0,025–0,464
		–	0,020–0,500	0,025–0,600
		–	–	0,025–0,214

Wskaźnik	Jednostka	Zakres tła hydrogeochemicznego (Wysoczyzna Sandr Dolina Biebrzy)		
		1951–1980	1981–2000	2001–2017
Fluorki	mg/dm ³	0,10–0,43	0,09–0,44	0,05–0,29
		–	0,10–0,41	0,05–0,27
		–	–	0,05–0,21
Fosforany	mg/dm ³	0,05–1,00	0,05–1,00	0,05–1,00
		–	0,52–1,00	0,15–1,00
		–	–	0,15–1,00
Wapń	mg/dm ³	62,01–112,88	57,80–107,78	60,84–111,82
		–	64,10–105,10	68,25–108,60
		–	–	45,53–95,03
Magnez	mg/dm ³	10,96–25,15	11,65–22,61	11,24–28,36
		–	8,70–20,20	9,70–22,40
		–	–	5,12–17,17
Sód	mg/dm ³	3,47–18,42	4,82–16,76	4,98–22,51
		–	4,72–15,30	4,18–15,34
		–	–	3,07–9,37
Potas	mg/dm ³	0,90–2,47	1,00–3,62	1,00–16,45
		–	1,00–3,12	1,00–8,03
		–	–	0,69–3,14
Żelazo	mg/dm ³	–	–	0,06–0,62
		–	–	0,04–0,68
		–	–	0,04–2,45
Mangan	mg/dm ³	–	–	0,10–0,15
		–	–	0,05–0,11
		–	–	0,04–0,17
Cynk	mg/dm ³	–	–	0,022–0,640
		–	–	0,008–0,635
		–	–	0,002–0,745
Chrom	mg/dm ³	–	–	0,002–0,005
		–	–	0,002–0,005
		–	–	0,002–0,005
Miedź	mg/dm ³	–	–	0,001–0,005
		–	–	0,002–0,005
		–	–	0,0003–0,005
Glin	mg/dm ³	–	–	0,0004–0,0100
		–	–	0,0052–0,0100
		–	–	0,0005–0,0102

* brak zakresu wyznaczonego tła wynika ze zbyt małej populacji danych w podzbiorze lub dominacji w podzbiorze wartości „p.g.o.” – poniżej granicy oznaczalności

* lack of range is a result of insufficient data population or dominance of values below the level of determination “p.g.o.”

Wody tego poziomu należą głównie do wód słodkich (punktowo akratopegi) o przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) mieszczącej się w przedziale 173,0–8310,0 $\mu\text{S/cm}$. Odczyn wód zawiera się między 6,5 a 8,5, co kwalifikuje wody do wód od słabo kwaśnych po słabo zasadowe. Dominującymi jonami są wodorowęglany, występujące w stężeniach od 37,8 do 561,0 mg/dm^3 , siarczany (0,0–561,00 mg/dm^3), chlorki (0,0–243,8 mg/dm^3), wapń (18,2–156,2 mg/dm^3), magnez (2,0–255,0 mg/dm^3), azotany (0,00–165,00 mg/dm^3), azotyny (0,00–0,89 mg/dm^3), amoniak (0,00–7,10 mg/dm^3). Najwyższe stężenia żelaza zanotowano w miejscowościach Smolnik (12,74 mg/dm^3) i Tajno Stare (7,32 mg/dm^3).

W rejonie wysoczyznowym (tab. 2) po 2000 r. wyraźnie zaznacza się wzrost przewodności elektrolitycznej właściwej, suchej pozostałości, zasadowości oraz podwyższenie stężeń chlorków, azotanów, azotynów, sodu i potasu. Szczególnie wzrost górnej granicy tła hydrogeochemicznego dla azotanów (6-krotnie), azotynów (10-krotnie) i potasu (5-krotnie) wskazuje na stały trend antropogenicznego przekształcenia chemizmu wód. W rejonie sandrowym należy zwrócić uwagę na 34-krotny wzrost górnej granicy tła dla azotanów. Z innych wskaźników podwyższeniu ulega tło dla przewodności elektrolitycznej właściwej, zasadowości, siarczanów, chlorków i potasu.

POZIOM MIĘDZYGLINOWY GÓRNY

Poziom międzyglinowy górny charakteryzuje się występowaniem wód dwu-, trzy- i czterojonowych. Według klasyfikacji hydrochemicznej Szczukariewa–Prikłońskiego są to wody typu: $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ oraz $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$.

Wody tego poziomu należą głównie do wód słodkich (punktowo akratopegi) o przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) mieszczącej się w przedziale 319,0–1314,0 $\mu\text{S/cm}$. Odczyn wód zawiera się między 4,9 a 8,3, co kwalifikuje je do wód od kwaśnych po słabo zasadowe.

Dominującymi jonami są wodorowęglany, występujące w stężeniach od 183,0 do 521,0 mg/dm^3 , siarczany (0,0–270,0 mg/dm^3), chlorki (0,0–240,0 mg/dm^3), wapń (1,7–182,0 mg/dm^3), magnez (0,4–44,0 mg/dm^3), azotyny (0,0–0,5 mg/dm^3), amoniak (0,00–12,00 mg/dm^3). Najwyższe stężenia żelaza zanotowano w miejscowościach Brożówka (6,04 mg/dm^3), Sieruciwce (5,01 mg/dm^3) i Łękuk Mały (5,47 mg/dm^3). Z innych związków należy zwrócić uwagę na podwyższone stężenia cynku w piezometrach wokół składowiska odpadów w siedliskach oraz studniach wodociągowych w Wolisku, Krupinie, Siedliskach, Trzciannym, Biało-

Tabela 3

Zakres tła hydrogeochemicznego wód poziomu międzyglinowego górnego
The range of the hydrogeochemical background of the upper intertill aquifer

Wskaźnik	Jednostka	Tło hydrogeochemiczne		
		1951–1980	1981–2000	2001–2017
Odczyn pH	–	7,00–7,60	7,10–7,80	7,20–7,78
PEW	mS/cm	–*	370,0–430,8	412,0–680,0
Sucha pozostałość	mg/dm ³	230,4–470,4	240,9–471,0	192,0–485,0
Zasadowość	mval/dm ³	–	3,89–7,59	3,45–8,27
Utlenialność	mgO ₂ /dm ³	0,94–7,00	0,92–6,54	0,67–6,16
Wodorowęglany	mg/dm ³	200,75–433,00	224,51–365,90	245,30–401,90
Siarczany	mg/dm ³	0,00–66,50	0,00–80,00	0,00–61,42
Chlorki	mg/dm ³	2,34–34,80	2,24–17,18	2,55–23,82
Azotany	mg/dm ³	0,00–5,37	0,00–5,00	0,00–3,49
Azotyny	mg/dm ³	0,00–0,1	0,000–0,005	0,000–0,012
Amoniak	mg/dm ³	0,016–0,700	0,002–1,088	0,021–0,809
Fluorki	mg/dm ³	0,10–0,38	0,10–0,84	0,05–0,55
Fosforany	mg/dm ³	0,05–1,00	0,05–1,00	0,05–1,00
Wapń	mg/dm ³	57,47–108,88	65,60–100,92	63,88–105,75
Magnez	mg/dm ³	11,00–28,28	12,82–24,61	12,50–24,07
Sód	mg/dm ³	3,55–14,44	3,53–13,53	3,88–16,4
Potas	mg/dm ³	0,99–3,10	1,00–2,73	1,10–3,45
Żelazo	mg/dm ³	–	–	0,06–1,35
Mangan	mg/dm ³	–	–	0,06–0,10
Cynk	mg/dm ³	–	–	0,009–0,635
Chrom	mg/dm ³	–	–	0,002–0,005
Miedź	mg/dm ³	–	–	0,0006–0,0050
Glin	mg/dm ³	–	–	0,0003–0,0100

* brak zakresu wyznaczonego tła wynika ze zbyt małej populacji danych w podzbiorze lub dominacji w podzbiorze wartości „p.g.o.” – poniżej granicy oznaczalności

* lack of range is a result of insufficient data population or dominance of values below the level of determination “p.g.o.”

usach lub miedzi w studniach wodociągowych w Woliskach i Kopisku.

W poziomie międzyglinowym górnym (tab. 3) zaznacza się wzrost przewodności elektrolitycznej właściwej (dolnej i górnej granicy tła) oraz podwyższenie stężeń azotanów i amoniaku. Szczególną uwagę należy zwrócić na 10-krotny wzrost dolnej granicy tła dla amoniaku.

POZIOM MIĘDZYGLINOWY DOLNY

Poziom międzyglinowy dolny charakteryzuje się występowaniem wód dwu-, trzy- i czterojonowych. Według klasyfikacji hydrochemicznej Szczukariewa–Prikłońskiego są to wody typu: $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$ oraz $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$.

Wody tego poziomu należą głównie do wód słodkich (lokalnie akratepegi) o przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) mieszczącej się w przedziale 320,0–978,0 $\mu\text{S/cm}$. Odczyn wód zawiera się między 6,8 a 8,0, co kwalifikuje wody do wód od słabo kwaśnych po słabo zasadowe.

Dominującymi jonami są wodorowęglany, występujące w stężeniu 194,0–551,0 mg/dm^3 , siarczany (0,0–204,0 mg/dm^3), chlorki (1,0–138,0 mg/dm^3), wapń (41,1–183,6 mg/dm^3), magnez (11,7–35,2 mg/dm^3), azotany (0,00–38,80 mg/dm^3), azotyny (0,0–0,11 mg/dm^3), amoniak (0,00–1,60 mg/dm^3).

W poziomie międzyglinowym dolnym (tab. 4) zaznacza się spadek zakresu tła siarczanów, chlorków, wapnia, magnezu i potasu. Związane jest to najprawdopodobniej z ograniczeniem wielkości poboru wód z tego poziomu wodonośnego.

POZIOM PODGLINOWY, LOKALNIE PODGLINOWO-NEOGENSKO-PALEOGENSKI

Poziom ten charakteryzuje się występowaniem wód dwu- i trzyjonowych. Według klasyfikacji hydrochemicznej Szczukariewa–Prikłońskiego są to wody typu: $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ oraz $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$.

Wody tego poziomu należą głównie do wód słodkich (nieliczne akratepegi) o przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) mieszczącej się w przedziale 347,0–944,0 $\mu\text{S/cm}$. Odczyn wód zawiera się między 7,0 a 7,9, co kwalifikuje wody do wód od obojętnych po słabo zasadowe.

Dominującymi jonami są wodorowęglany, występujące w stężeniach 166,0–554,0 mg/dm^3 , siarczany (0,0–217,2 mg/dm^3), chlorki (0,9–50,3 mg/dm^3), wapń (43,3–139,1 mg/dm^3), magnez (9,8–30,7 mg/dm^3), azotany (0,00–38,7 mg/dm^3), azotyny (0,000–0,078 mg/dm^3), amoniak (0,00–2,14 mg/dm^3).

W poziomie podglinowym (tab. 5) zaznacza się wzrost zakresu tła suchej pozostałości, wodorowęglanów, siarcza-

Tabela 4

Zakres tła hydrogeochemicznego wód poziomu międzyglinowego dolnego
The range of the hydrogeochemical background of the lower intertill aquifer

Wskaźnik	Jednostka	Tło hydrogeochemiczne		
		1951–1980	1981–2000	2001–2017
Odczyn pH	–	7,10–7,60	7,02–7,78	7,20–7,76
PEW	mS/cm	–*	–	373,6–661,8
Sucha pozostałość	mg/dm ³	212,6–583,6	138,5–449,6	234,2–434,8
Zasadowość	mval/dm ³	3,50–8,84	3,02–8,10	3,90–7,15
Utlenialność	mgO ₂ /dm ³	1,36–6,40	0,76–5,40	1,07–5,00
Wodorowęglany	mg/dm ³	264,1–479,0	203,6–407,8	255,8–379,3
Siarczany	mg/dm ³	0,0–90,1	3,0–69,5	0,0–38,16
Chlorki	mg/dm ³	2,96–56,48	4,10–33,68	2,91–21,58
Azotany	mg/dm ³	0,00–2,50	0,00–4,60	0,00–2,08
Azotyny	mg/dm ³	0,000–0,012	0,001–0,018	0,000–0,010
Amoniak	mg/dm ³	0,020–0,925	0,000–0,478	0,023–0,800
Fluorki	mg/dm ³	0,10–0,34	0,10–0,32	0,05–0,23
Fosforany	mg/dm ³	0,05–1,00	0,43–1,00	0,12–1,00
Wapń	mg/dm ³	61,22–143,23	65,80–103,45	71,20–99,98
Magnez	mg/dm ³	12,09–27,01	13,60–21,95	13,32–21,12
Sód	mg/dm ³	4,20–27,10	3,60–8,40	4,84–24,33
Potas	mg/dm ³	1,20–7,00	0,82–1,60	1,17–3,84
Żelazo	mg/dm ³	–	–	0,06–1,10
Mangan	mg/dm ³	–	–	0,076–0,102
Cynk	mg/dm ³	–	–	0,018–0,635
Chrom	mg/dm ³	–	–	0,002–0,005
Miedź	mg/dm ³	–	–	0,0006–0,0050
Glin	mg/dm ³	–	–	0,0004–0,0100

* brak zakresu wyznaczonego tła wynika ze zbyt małej populacji danych w podzbiorze lub dominacji w podzbiorze wartości „p.g.o.” – poniżej granicy oznaczalności

* lack of range is a result of insufficient data population or dominance of values below the level of determination “p.g.o.”

Tabela 5

Zakres tła hydrogeochemicznego wód poziomu podglinowego
The range of the hydrogeochemical background of the subglin aquifer

Wskaźnik	Jednostka	Tło hydrogeochemiczne		
		1951–1980	1981–2000	2001–2017
Odczyn pH	–	7,00–7,50	–	7,02–7,64
PEW	mS/cm	–*	–	420,0–771,9
Sucha pozostałość	mg/dm ³	236,8–380,4	–	264,0–587,0
Zasadowość	mval/dm ³	3,18–8,20	–	4,22–8,22
Utlenialność	mgO ₂ /dm ³	0,69–5,01	–	0,68–4,56
Wodorowęglany	mg/dm ³	251,90–308,60	–	251,92–430,60
Siarczany	mg/dm ³	0,00–46,50	–	0,25–82,20
Chlorki	mg/dm ³	1,10–33,50	–	3,15–34,02
Azotany	mg/dm ³	0,00–3,85	–	0,00–1,29
Azotyny	mg/dm ³	0,000–0,005	–	0,000–0,005
Amoniak	mg/dm ³	0,040–0,426	–	0,026–0,922
Fluorki	mg/dm ³	0,10–0,21	–	0,05–0,29
Fosforany	mg/dm ³	0,05–1,00	–	0,05–0,29
Wapń	mg/dm ³	62,98–117,98	–	54,68–104,18
Magnez	mg/dm ³	13,01–23,90	–	12,82–24,35
Sód	mg/dm ³	4,80–9,51	–	5,24–28,4
Potas	mg/dm ³	0,96–1,79	–	1,32–7,74
Żelazo	mg/dm ³	–	–	0,06–1,50
Mangan	mg/dm ³	–	–	0,09–0,10
Cynk	mg/dm ³	–	–	0,005–0,635
Chrom	mg/dm ³	–	–	0,002–0,005
Miedź	mg/dm ³	–	–	0,0003–0,0050
Glin	mg/dm ³	–	–	0,0003–0,0100

* brak zakresu wyznaczonego tła wynika ze zbyt małej populacji danych w podzbiorze lub dominacji w podzbiorze wartości „p.g.o.” – poniżej granicy oznaczalności

* lack of range is a result of insufficient data population or dominance of values below the level of determination “p.g.o.”

nów i amoniaku. Analogicznie jak dla poziomu międzyglinowego dolnego, ograniczenie poboru i wzrost udziału w poszczególnych studniach dopływu z niższych warstw wodonośnych skutkuje zwiększaniem się m.in. stężeń siarczanów i amoniaku.

PODSUMOWANIE

Najniższą wartość suchej pozostałości i stosunkowo najwęższe zakresy tła hydrogeochemicznego ogólnego wykazują wody występujące w pierwszym poziomie wodonośnym w dolinie Biebrzy. Są to wody niskozmineralizowane o ponadnormatywnych stężeniach żelaza i manganu.

Nienaturalnie szerokie zakresy tła dla chlorków, siarczanów, mineralnych związków azotu (głównie azotanów i azotynów) i wysokie górne granice tła (dla mineralnych związków azotu, potasu, przewodności elektrolitycznej właściwej) są charakterystyczne dla wód pochodzących z utworów sandrowych i wysoczyznowych pierwszego poziomu wodonośnego. Świadczy to o antropogenicznym przekształceniu naturalnego tła hydrogeochemicznego.

Z analizy danych wynika, że w zlewni Biebrzy, w obrębie poszczególnych głównych typów budowy geologicznej nie ma obszarów różniących się pod względem stężeń analizowanych wskaźników (brak jest ściśle wyodrębniających

się regionów anomalnych), zatem wyznaczone aktualne tła hydrogeochemiczne są reprezentatywne dla całego regionu.

LITERATURA

- APPELO C.A.J., POSTMA D., 1993 – Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema, Rotterdam.
- DOMENICO P.A., SCHWARTZ F.W., 1990 – Physical and chemical hydrogeology. Wiley & Sons, New York.
- FILAR S., HONCZARUK M., JANIK M., JÓZWIAK K., NIDENTAL M., PRZYTUŁA E., STAROŚCIAK A., SZYDŁO M., ŚLIWIŃSKI Ł., WĘGLARZ D., 2018 – Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby dyspozycyjne wód podziemnych obszaru bilansowego zlewni Biebrzy. PAństw. Inst. Geol. – PIB, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., 1987 – Hydrogeochemia. Wydaw. Geol., Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., 1990 – Tło i anomalie hydrogeochemiczne. Metody badania, oceny i interpretacji. Centralny Program Badań Podstawowych, 04.10, 54. Wydaw. SGGW, AR, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa.
- WITCZAK S., KANIA J., KMIECIK E., 2013 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.

SUMMARY

The lowest value of the dry residue and the relatively narrowest ranges of the hydrogeochemical background occur in the Biebrza valley groundwater. This is low-mineralized groundwater with above-standard concentrations of iron and manganese.

Unnaturally wide background ranges for chlorides, sulphates, mineral nitrogen compounds (mainly nitrates and nitrites) and high upper limits of background for mineral nitrogen compounds and potassium indicate on first aquifer from sandur and upland deposits. This testifies to the anthro-

pogenic transformation of the natural hydrogeochemical background.

The hydrogeochemical background of the water of the lower intertill and subitill aquifer best resembles the natural one.

The analysis of the data shows that there are no areas differing in the concentrations of the analyzed indicators (there are no anomalous regions) within the main types of geological structures in the Biebrza catchment. Therefore, the presented hydrogeochemical backgrounds are representative for the whole region.

