

Ocena stopnia antropopresji wód podziemnych w rejonach poszukiwania i eksploatacji złóż węglowodorów

Ewa Krogulec¹, Katarzyna Sawicka¹, Sebastian Zabłocki¹

Assessment of the anthropopressure degree of groundwater in the areas of hydrocarbon exploration and exploitation. Prz. Geol., 68: 242–248; doi: 10.7306/2020.11

A b s t r a c t. The aim of the study was to propose a range of interpretation of the results of qualitative groundwater monitoring by using geochemical indicators to assess the degree of anthropogenic groundwater pollution. The location, scope and frequency of groundwater testing dedicated to the possibility of indicating the degree of pressure resulting from the activity in the field of hydrocarbon exploration and exploitation is proposed. On the basis of multi-stage monitoring research in the area of hydrocarbon exploration and exploitation, the qualitative groundwater base state was determined and change trends were characterized at each subsequent testing stage. Anthropogenic transformations of groundwater chemistry are the result of many overlapping factors, which is why the reason of water quality change is difficult to identify. The very statement of the presence of high values of physico-chemical parameters in waters does not have to prove the influence of the monitored object on their composition. It is proposed to use geochemical indicators: enrichment factor, pollution factor, geoaccumulation factor, and pollution load indicator to assess the degree of anthropogenic pollution of groundwater in the area of hydrocarbon exploration and exploitation. The geochemical indicators, which are proposed for use, enable the identification of substances of anthropogenic origin in waters and the detection of even the initial degree of anthropopressure on their composition in specific mining activities.

Keywords: groundwater, dedicated monitoring, hydrocarbon deposits, anthropogenic pollution, geochemical indicators

Badania monitoringowe stanów i jakości wód podziemnych w rejonach prowadzonej działalności górniczej w zakresie poszukiwania i eksploatacji węglowodorów są zasadniczym elementem oceny ich wpływu na środowisko naturalne. Ocena istniejących lub potencjalnych oddziaływań antropogenicznych na wody podziemne wymaga retrospektywnej analizy przemian, zrealizowanej poprzez porównanie danych monitoringowych z różnych przedziałów czasowych i faz realizacji działalności górniczej. Funkcjonowanie sieci monitoringowej w rejonach działalności górniczej pozwalające na potencjalnego oddziaływania na wybrane komponenty środowiska powinno zostać odpowiednio zaplanowane i zaprojektowane (Krogulec, Sawicka, 2013, 2014, 2015). Wymaga rozwiązań przeznaczonych do konkretnej działalności w zakresie lokalizacji punktów monitoringowych, ich rodzaju, częstotliwości oraz zakresu pomiarów i opróbowania wód.

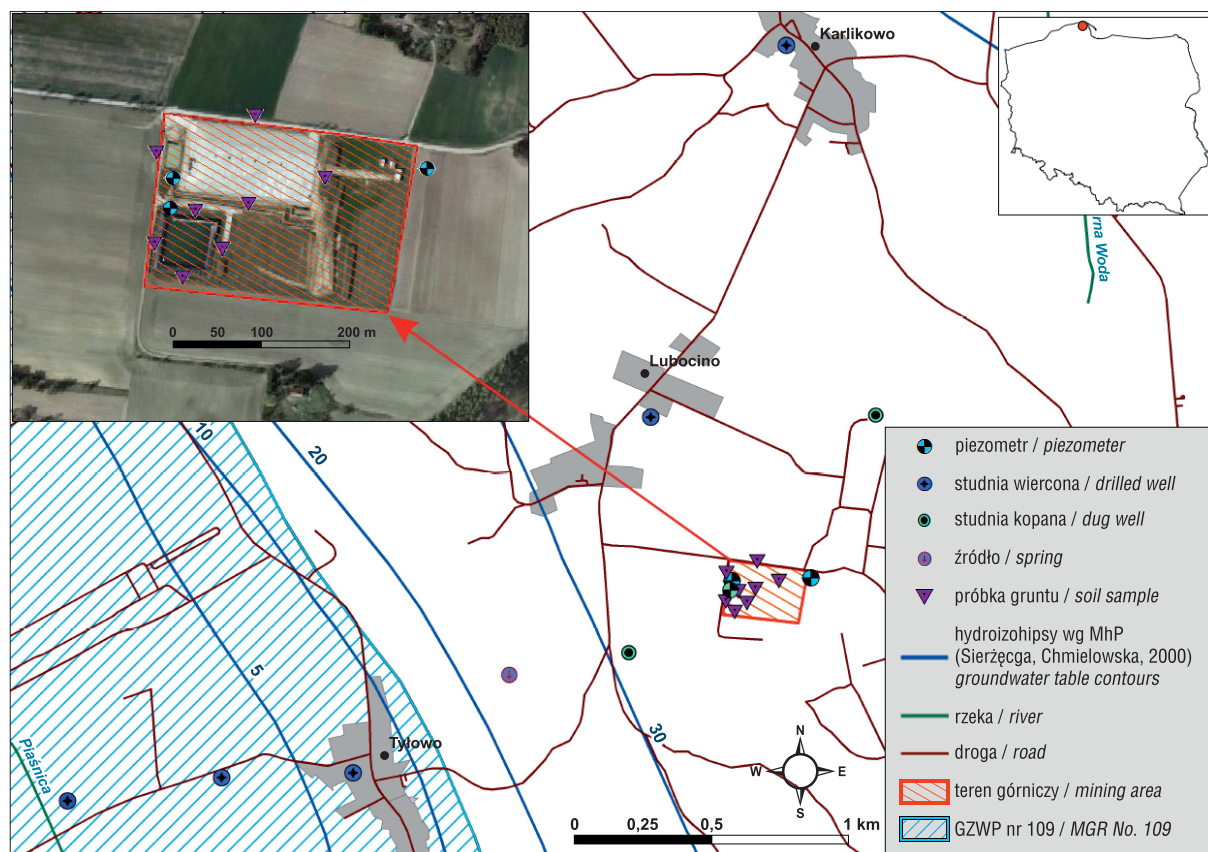
Podstawowym celem wykonywania badań monitoringowych wód podziemnych jest ocena jakości i stanów wód, śledzenie zmian w celu rozpoznania zagrożeń. Obowiązujące regulacje prawne dotyczące monitoringu wód podziemnych, czyli Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie, 2017) i Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dn. 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Rozporządzenie, 2019), regulują zakres obserwacji wód podziemnych wykorzystywanych w określonych zadaniach hydrogeologicznych. Zgodnie z zawartymi w nich zapisami, badania monitoringowe są prowadzone w celach diagnostycznych i operacyjnych, do tworzenia baz danych, oceny trendów zmian oraz określenia wpływu oddziaływań wynikających z warunków naturalnych i oddziaływań antropogenicznych. Pomi-

jane jest natomiast znaczenie tła hydrogeochemicznego i stanu bazowego środowiska wodnego jako poziomów odniesienia w obserwacji zmian składu chemicznego wód podziemnych, które zachodzą pod wpływem działalności człowieka. Retrospektywny charakter analizy w przypadku konkretnej działalności górniczej, jaką są prace poszukiwawcze i rozpoznawcze oraz eksploatacja węglowodorów, wymaga przede wszystkim oceny jakościowego stanu bazowego wód podziemnych. Antropogeniczne przekształcenia chemizmu wód podziemnych są zazwyczaj skutkiem wielu nakładających się przyczyn, a pogarszanie się jakości wód rzadko bywa szybko i łatwo identyfikowane tylko na podstawie ogólnych badań składu chemicznego. Ocena stopnia antropopresji prowadzonej działalności jest możliwa poprzez obliczenia wybranych wskaźników geochemicznych, które mogą ilościowo identyfikować substancje pochodzenia antropogenicznego w wodach oraz wskazywać nawet początkowy etap antropopresji.

TEREN I ZAKRES BADAŃ

Obszarem badań jest teren górniczy, na którym odbywało się otworowe poszukiwanie złóż węglowodorów. Jest on położony ok. 15 km na północny zachód od Wejherowa (woj. pomorskie) (ryc. 1), znajduje się na Wysoczyźnie Żarnowieckiej i sąsiaduje od zachodu z Doliną Piaśnicy. Na terenie badań zaprojektowano modelowy system monitoringu wód podziemnych, przeznaczony do oceny potencjalnego wpływu poszukiwań węglowodorów na wody podziemne na każdym etapie prowadzonych wierceń. Działająca w latach 2011–2018 sieć monitoringowa składała się z punktów obserwacyjnych położonych w bezpośrednim otoczeniu placu wiertni (monitoring lokalny), a także zlokalizowanych w rejonie Wysoczyzny Żarnowieckiej oraz

¹ Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; Ewa.Krogulec@uw.edu.pl



Ryc. 1. Lokalizacja punktów sieci monitoringu wód podziemnych w rejonie poszukiwania złóż węglowodorów
 Fig. 1. Location of the points of groundwater monitoring network in the area of hydrocarbon exploration

na drodze przepływu wód podziemnych do Głównego Zbiornika Wód Podziemnych (GZWP) 109 (Dolina Kopalna Żarnowiec), oddalonego o ok. 2–4 km od placu wiertni (monitoring regionalny). Sieć składała się z 12 punktów: 3 piezometrów, 5 studni wierconych ujęć komunalnych oraz 2 gospodarskich studni kopanych i źródła (ryc. 1), a za jej pomocą prowadzono obserwację chemizmu wód podziemnych w 3 poziomach czwartorzędowych, pozostających ze sobą w więzi hydraulicznej.

W czasie 7 etapów badań monitoringowych wykonano 37 analiz fizykochemicznych wód podziemnych, które obejmowały 79 składników (właściwości fizykochemiczne, jony, substancje organiczne: WWA, B-TEX, indeks oleju mineralnego). W ramach badań monitoringowych analizowano również chemizm próbek gruntów pobieranych z otoczenia placu wiertni. Pobrano łącznie 82 próbki gruntu, w których zbadano zawartość 53 składników (metali, substancji organicznych WWA, B-TEX, indeks oleju mineralnego, benzyn). Wszystkie oznaczenia fizykochemiczne wód i gruntów przeprowadzono w akredytowanym laboratorium WESSLING Polska Sp. z o.o.

Oprócz rozszerzonego zakresu analiz chemicznych, dodatkową specyfiką tej sieci monitoringowej była częstotliwość badań, którą dostosowano do rzeczywistych etapów prowadzonej działalności (tab. 1).

METODYKA

Do oceny rzeczywistego oddziaływania monitorowanego obiektu na chemizm wód podziemnych zaproponowano wykorzystanie specjalnych wskaźników geochemicznych,

które mogą dać odpowiedź na pytanie: czy obserwowane stężenia wybranych składników wód podziemnych świadczą o antropogenicznym zanieczyszczeniu oraz jaki jest stopień ewentualnego zanieczyszczenia. Do tego celu wykorzystano wskaźniki geochemiczne powszechnie stosowane do oceny antropogenicznego zanieczyszczenia gruntów i osadów, a także coraz częściej wykorzystywane w ocenie stanu chemicznego wód powierzchniowych (Selinus, Esbensen, 1995; Reimann, de Caritat, 2005; Cevik i in., 2009; Szalińska i in., 2010; Gałuszka, Migaszewski, 2011; Pandey i in., 2015; Barbieri, 2016; Hassaan i in., 2016; Bern i in., 2019). Ich zastosowanie opiera się na znajomości wartości tła geochemicznego poszczególnych składników chemicznych w danym środowisku. Proponowane do zastosowania dla wód podziemnych wskaźniki to: współczynnik wzbogacenia (*Enrichment Factor – EF*), współczynnik zanieczyszczenia (*Contamination Factor – CF*), wskaźnik ładunku zanieczyszczeń (*Pollution Load Index – PLI*), wskaźnik geoakumulacji (*Geoaccumulation index – I_{geo}*)

Zakres tła hydrogeochemicznego dla wód czwartorzędowego piętra wodonośnego w rejonie badań obliczono na podstawie wyników analiz fizykochemicznych wód podziemnych z sieci monitoringowej z lat 2011–2018 (tab. 2). Zastosowano metodykę 16 i 84% (Kmieciak, Postawa, 2003). Wyniki analiz fizykochemicznych wód podziemnych oraz tła hydrogeochemicznego posłużyły następnie do obliczeń wskaźników geochemicznych antropopresji.

Współczynnik wzbogacenia (*Enrichment Factor – EF*) służy do oceny wpływu zanieczyszczeń antropogenicznych na koncentracje poszczególnych składników rozpu-

Tab. 1. Etapy badań monitoringowych wód podziemnych w obszarze prowadzonych poszukiwań węglowodorów wraz z uwagami dotyczącymi przyczyn zagrożeń wód podziemnych**Table 1.** Stages of groundwater monitoring in the area of hydrocarbon exploration along with comments on the causes of groundwater threats

Etap Stage	Działalność Type of activity	Możliwe przyczyny zagrożenia wód podziemnych. Uwagi Possible causes of groundwater threats. Comments
Etap 0	stan bazowy, przed rozpoczęciem wierceń	ocena stanu bazowego środowiska gruntowo-wodnego jest zalecaną praktyką w celu identyfikacji zagrożeń dla jakości wód podziemnych na terenach górniczych; rozpoczęcie inwestycji i przygotowanie placu wiertniczego zagrożenia dla wód podziemnych wynikają z okresowego ryzyka skażenia terenu awaryjnymi wyciekami paliw i płynów pracujących pojazdów i maszyn na drodze infiltracji zanieczyszczeń z powierzchni terenu; jest to szczególnie istotny etap prac, gdyż prawidłowość wykonanych zabezpieczeń warunkować będzie możliwość zanieczyszczenia wód podziemnych także z przecieków z wadliwie skonstruowanych zbiorników, rowów i infrastruktury na placu wiertni
Etap 1	podczas i po odwierceniu otworu pionowego	podczas wykonywanych wierceń do zanieczyszczenia wód podziemnych może dojść w wyniku m.in. przedostania się płuczki wiertniczej lub wód złożowych do poziomów wodonośnych, kontaktu i mieszanego wód z różnych poziomów wodonośnych; zanieczyszczenia wód podziemnych może wystąpić wskutek zdarzeń nieprzewidywanych (np. awaria urządzeń wiertniczych i związanych z nimi wycieku cieczy technologicznych)
Etap 2	przed realizacją szczelinowania hydraulicznego	etap II badań monitoringowych był traktowany jako stan bazowy dla oceny wpływu szczelinowania hydraulicznego na wody podziemne
Etap 3	podczas i po realizacji szczelinowania	w trakcie przeprowadzania zabiegów stymulacji złoża ryzyko zanieczyszczenia wód podziemnych może być związane z niekontrolowaną migracją gazu, wód złożowych lub płynów technologicznych wynikającą z nieprzewidywanej propagacji szczelin lub udroźnienia lokalnych stref dyslokacyjnych (uskoków); potencjalne zanieczyszczenie wód może wynikać z wadliwej konstrukcji odwiertu, przedostania się zanieczyszczeń z powierzchni terenu, nieprzewidywanych zdarzeń (np. awarii urządzeń i spowodowanego tym, niekontrolowanego wylania się płynów technologicznych)
Etap 4	po odwierceniu otworu horyzontalnego	możliwe zanieczyszczenia wód podziemnych są podobne jak w przypadku wiercenia otworu pionowego; możliwa jest także kumulacja oddziaływań wynikająca z kilkuetapowej działalności górniczej
Etap 5	po realizacji szczelinowania hydraulicznego w otworze horyzontalnym	zagrożenia wód podziemnych jak w przypadku etapu III; kolejny zabieg szczelinowania hydraulicznego można także traktować, w zakresie identyfikacji zagrożeń wód podziemnych, jak etap eksploatacji; potencjalne zagrożenie wód podziemnych wynika z możliwej migracji zanieczyszczeń do wód podziemnych wskutek uszkodzonej infrastruktury, m.in. korozji rur okładzinowych, rozszczelnienie cementu, uszkodzenie lub zniszczenie zabezpieczeń na powierzchni terenu
Etap 6	po rekonstrukcji placu wiertni	po zakończeniu poszukiwań lub eksploatacji konieczna jest likwidacja otworu oraz rekultywacji terenu; celem jest przywrócenie pierwotnej funkcji terenu oraz w miarę możliwości odtworzenie jego naturalnych walorów; zagrożenie wód podziemnych jest możliwe podczas prowadzonych prac rekonstrukcyjnych
Etap 7	po likwidacji odwiertów i placu wiertni	podczas etapu likwidacji placu wiertni i otworów w wyniku nieprawidłowo przeprowadzanych prac może dojść do emisji gazu złożowego i migracji ropy naftowej i zanieczyszczenia nimi wód podziemnych (Everett, 1985)

szczonych w wodach podziemnych. Do obliczeń jego wartości służy wzór [1]:

$$EF = \frac{[C_x / C_{ref}]_{próbkka}}{[C_x / C_{ref}]_{tlo}} \quad [1]$$

gdzie:

C_x – stężenie badanego składnika (mg/dm^3),
 C_{ref} – stężenie składnika odniesienia – dla próbki wody podziemnej (próbka) oraz dla wartości tła hydrogeochemicznego (tło) (mg/dm^3) (Barbieri, 2016; Bern i in., 2019).

Zakłada się, że jeśli wartość $EF \leq 1$, to znaczy, że badany składnik pochodzi ze źródeł geogenicznych, składniki o wartości $EF > 1$ mają pochodzenie antropogeniczne (Szałińska i in., 2010; Pandey i in., 2015).

Czynnikiem normalizującym musi być obecny w wodzie tzw. składnik odniesienia (składnik referencyjny – C_{ref}), który cechuje się tym, że nie ma znaczących źródeł pochodzenia antropogenicznego, jest składnikiem konserwatywnym, czyli dobrze migruje w wodzie, nie biorąc znacznego udziału w cyklu biogeochemicznym. Do najczęściej wykorzystywanych w tej roli do badań gruntów i osadów należą takie pierwiastki jak: Si, Al, Fe, Sc, Cs, Li (Gałuszka, Migaszewski, 2011).

Współczynnik zanieczyszczenia (*Contamination Factor* – CF) odnosi średnie stężenie danego składnika do wartości tła hydrogeochemicznego tego składnika, wg wzoru [2]:

$$CF = \frac{[C_x]_{próbkka}}{[C_x]_{tlo}} \quad [2]$$

gdzie:

$[C_x]_{próbkka}$ – średnie stężenie składnika w próbkach wody podziemnej (mg/dm^3),
 $[C_x]_{tlo}$ – wartość tła hydrogeochemicznego dla składnika (mg/dm^3).

Stopień zanieczyszczenia rośnie wraz ze wzrostem wartości CF :

- <1 brak zanieczyszczenia,
- 1–2 – bardzo niski,
- 2–3 – niski,
- 3–4 – średni,
- 4–5 – znaczny,
- 5–6 – silny,
- >6 bardzo silny (Pandey i in., 2015; Bern i in., 2019).

Wskaźnik geokumulacji (*Geoaccumulation Index* – I_{geo}) obliczone zgodnie ze wzorem [3]:

Tab. 2. Charakterystyczne wartości statystyczne i zakres tła hydrogeochemicznego wód czwartorzędowego piętra wodonośnego
Table 2. Characteristic statistical values and hydrogeochemical background range of the Quaternary aquifer waters

Składniki Components	Średnia Mean	Mediana Median	Odch. stand. Std. deviation	Wariancja Variance	Kurtosis Kurtosis	Min. Min.	Maks. Max.	Liczebność Count	Dolna granica Lower background limit	Górna granica Upper background limit	Średnia tła Background mean
Temperatura [°C] Temperature [°C]	10,04	10	2,81	7,91	-0,01	4,9	15,5	37	7,88	12,57	10,22
pH [-]	7,39	7,68	1,2	1,44	27,29	0,76	8,39	37	7,07	7,96	7,51
Przewodność (PEW) [µS/cm] Conductivity [µS/cm]	413,96	343	226,54	51320,47	2,52	167,8	1145	37	211,56	529,49	370,52
[mg/dm ³]											
NH ₄ ⁺	0,212	0,05	0,345	0,119	4,543	0,005	1,32	37	0,05	0,336	0,193
NO ₃ ⁻	7,47	1,2	20,78	432,01	13,04	0,01	94,7	32	0,514	3,41	1,96
NO ₂ ⁻	0,051	0,010	0,158	0,025	28,40	0,010	0,891	32	0,010	0,028	0,019
Cl ⁻	14,87	10,35	12,91	166,73	2,72	1,85	54,36	37	6,6	21,62	14,11
SO ₄ ²⁻	29,62	29,9	17,47	305,15	0,391	0,1	77,9	37	11,2	45	28,1
PO ₄ ³⁻	1,826	0,1	5,523	30,507	16,85	0,1	28,9	37	0,1	0,584	0,342
Al	0,104	0,02	0,289	0,083	17,62	0,01	1,5	37	0,01	0,074	0,042
K	15,79	2,14	30,36	921,44	5,81	1,13	130	37	1,42	28,03	14,72
Na	8,97	5,83	6,02	36,22	0,245	2,8	24,4	37	4,24	15,18	9,71
Fe ^{2+/3+}	0,376	0,066	0,755	0,570	10,22	0,010	3,26	37	0,010	0,741	0,375
Mn ^{2+/3+}	0,108	0,031	0,289	0,084	31,74	0,005	1,76	37	0,010	0,124	0,067
Zn	0,239	0,02	0,978	0,957	29,382	0,002	5,72	37	0,005	0,051	0,028
Si	4,871	4,42	1,299	1,688	0,649	2,8	7,82	15	3,854	5,7	4,777
Sr	0,14	0,121	0,065	0,004	-0,931	0,058	0,251	15	0,081	0,216	0,149
Naftalen Naphthalene	1,86E-03	1,62E-04	3,51E-03	1,23E-05	7,96	5,00E-06	0,016	32	5,00E-06	5,00E-03	2,50E-03
Suma WWA Sum PAH	4,55E-04	8,00E-05	8,88E-04	7,89E-07	8,378	3,00E-05	3,95E-03	37	8,00E-05	5,90E-04	3,35E-04
Indeks oleju min. (C ₁₀ -C ₄₀) Oil index i. a. (C ₁₀ -C ₄₀)	0,052	0,01	0,157	0,025	23,236	0,01	0,88	37	0,01	0,023	0,017

Tab. 3. Wartości współczynnika wzbogacenia EF przy zastosowaniu różnych składników referencyjnych C_{ref} (Al, Si, Sr)**Table 3.** EF enrichment factor values using various reference ingredients C_{ref} (Al, Si, Sr)

Składniki Components	Wartość współczynnika wzbogacenia EF EF enrichment factor values		
	C_{ref} Al	C_{ref} Si	C_{ref} Sr
Cl ⁻	0,43	1,03	1,12
SO ₄ ²⁻	0,43	1,03	1,12
PO ₄ ³⁻	2,16	5,23	5,68
NO ₃ ⁻	1,54	3,73	4,05
NO ₂ ²⁻	1,07	2,60	2,82
NH ⁴⁺	0,45	1,08	1,17
K ⁺	0,43	1,05	1,14
Na ⁺	0,37	0,91	0,98
Fe ^{2/3+}	0,41	0,98	1,07
Mn ^{2/3+}	0,64	1,55	1,68
Zn ⁺	3,47	8,40	9,11
Naftalen Naphthalene	0,30	0,73	0,79
Suma WWA Sum PAH	0,55	1,33	1,45
Indeks oleju mine- ralnego (C ₁₀ -C ₄₀) Oil index i. a. (C ₁₀ -C ₄₀)	1,24	3,02	3,27

■ $EF > 1$

$$I_{geo} = \log_2 \frac{[C_x]_{próbka}}{1,5 \cdot [C_x]_{tlo}} \quad [3]$$

gdzie:

$[C_x]_{próbka}$ – średnie stężenie składnika w próbkach wody podziemnej (mg/dm³),

$[C_x]_{tlo}$ – wartość tła hydrogeochemicznego dla składnika (mg/dm³).

Wartość wskaźnika $I_{geo} < 0$ świadczy o braku zanieczyszczenia, natomiast zakres 0–1 to małe zanieczyszczenie, 1–2 – umiarkowane zanieczyszczenie, 2–3 – średnie zanieczyszczenie, 3–4 – znaczące zanieczyszczenie, 4–5 – silne zanieczyszczenie, >5 – ekstremalne zanieczyszczenie (Guimaraes i in., 2011; Barbieri, 2016; Bahloul i in., 2018).

Wskaźnik ładunku zanieczyszczeń PLI (Pollution Load Index), wg wzoru [4]:

$$PLI = \sqrt[n]{C_{F1} \cdot C_{F2} \cdot \dots \cdot C_{Fn}} \quad [4]$$

gdzie:

C_{F1} – iloraz stężenia danego składnika w próbce wód podziemnych i wartości jego tła hydrogeochemicznego (mg/dm³),

C_{Fn} – iloraz stężenia n -tego składnika w próbce wód podziemnych i wartości jego tła hydrogeochemicznego (mg/dm³).

Przyjmuje się, że wartości $PLI < 1$ świadczą o braku zanieczyszczenia, a $PLI > 1$ o występowaniu zanieczyszczenia (Gałuszka, Migaszewski, 2011; Pandey i in., 2015).

DYSKUSJA WYNIKÓW

Do celów tej pracy wyznaczono wartości tła hydrogeochemicznego oraz charakterystycznych parametrów sta-

Tab. 4. Wartości wskaźników geoakumulacji I_{geo} , ładunku zanieczyszczeń PLI oraz współczynnika zanieczyszczenia CF **Table 4.** Values of I_{geo} geoaccumulation indicators, PLI pollution load and CF pollution coefficient

Składniki Components	CF	I_{geo}	PLI
Cl ⁻	1,05	-0,51	0,40
SO ₄ ²⁻	1,05	-0,51	0,70
PO ₄ ³⁻	5,34	1,83	0,62
NO ₃ ⁻	3,81	1,34	0,69
NO ₂ ²⁻	2,65	0,82	0,92
NH ⁴⁺	1,10	-0,45	0,41
K ⁺	1,07	-0,48	0,31
Na ⁺	0,92	-0,70	0,76
Fe ^{2/3+}	1,00	-0,76	0,20
Mn ^{2/3+}	1,58	0,07	0,54
Zn ⁺	8,57	2,51	0,92
Naftalen Naphthalene	0,74	-1,02	0,06
Suma WWA Sum PAH	1,36	-0,14	0,45
Indeks oleju mine- ralnego (C ₁₀ -C ₄₀) Oil index i. a. (C ₁₀ -C ₄₀)	3,08	1,04	0,96

■ $CF > 3; I_{geo} > 1; PLI \approx 1$

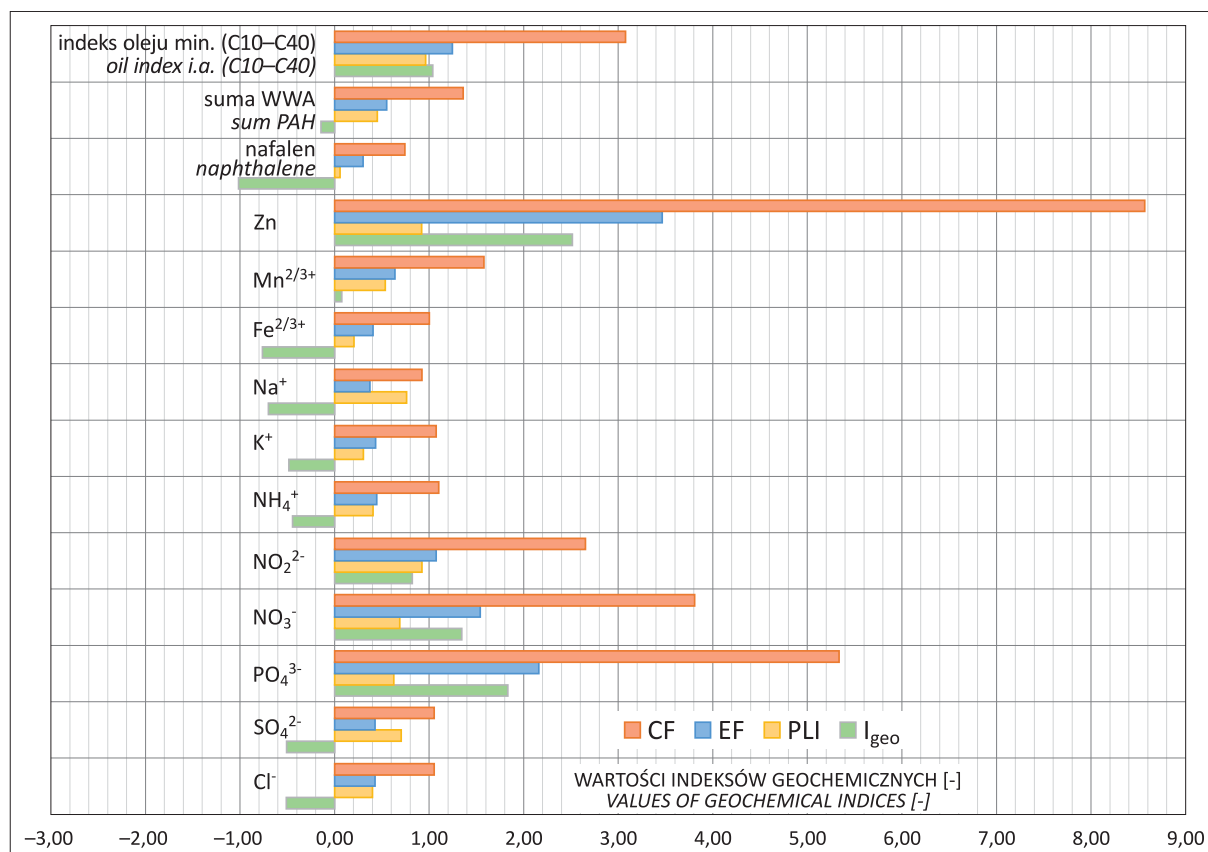
tystycznych wyłącznie dla wybranych składników wód podziemnych piętra czwartorzędowego. Zdecydowano się zaprezentować składniki uważane za wskaźniki zanieczyszczeń wód podziemnych:

– wskaźniki charakterystyczne dla działalności prowadzonej na monitorowanym obiekcie (substancje organiczne: WWA, naftalen, indeks oleju mineralnego),

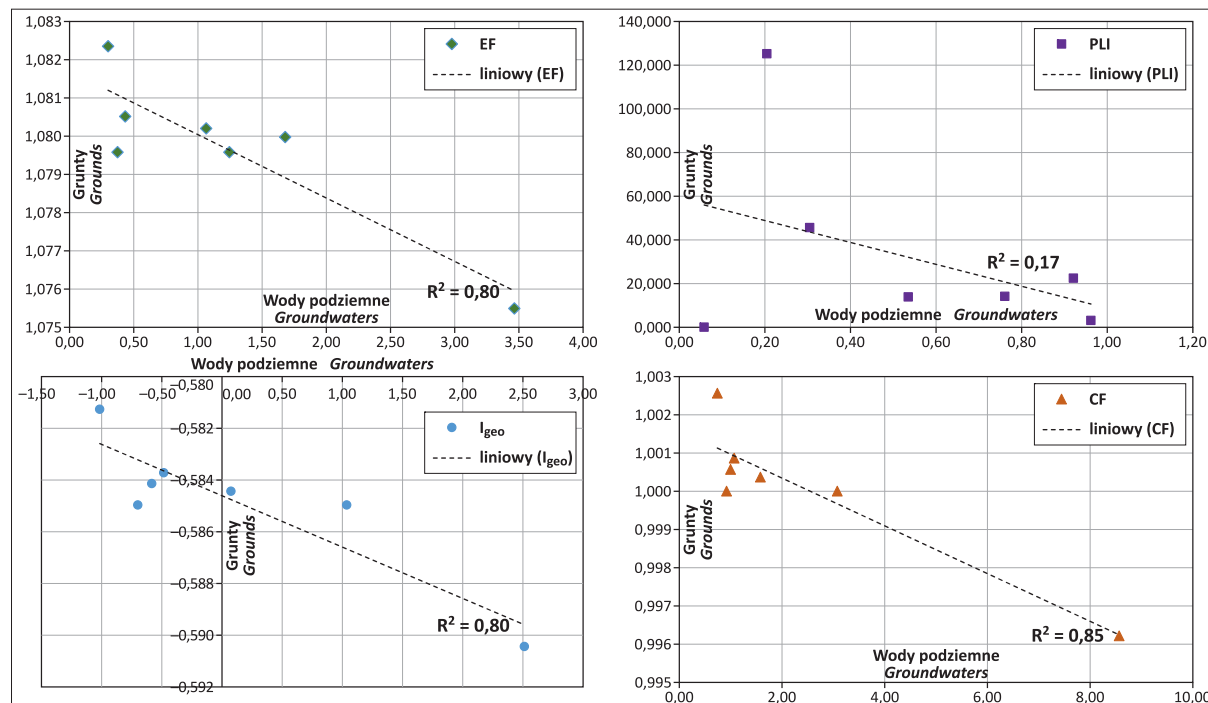
– wskaźniki typowe dla rodzaju zagospodarowania otoczenia obiektu – pochodzenia rolniczego (azotany, fosforany, potas, sód, chlorki, siarczany, jon amonowy) (tab. 2). Oprócz tego w tabeli tej umieszczono również dane o substancjach wykorzystanych do obliczeń współczynnika wzbogacenia EF , a także najważniejsze właściwości fizykochemiczne ogólnie charakteryzujące badane wody podziemne.

Do oceny stopnia zanieczyszczenia antropogenicznego wód podziemnych w rejonie złóż węglowodorów zastosowano współczynnik wzbogacenia EF (tab. 2). Z uwagi na bardzo ograniczoną literaturę tematu, wstępnie wykonano obliczenia dla trzech różnych składników referencyjnych C_{ref} : Si, Al i Sr. W tabeli 3 na szaro zaznaczono wartości $EF > 1$ wskazujące na antropogeniczne pochodzenie wyróżnionych składników.

Zauważyć można znaczące rozbieżności w wynikach, zależnie od zastosowanego składnika referencyjnego C_{ref} . Najmniejsze wartości współczynnika wzbogacenia EF uzyskano przy normalizacji względem glinu (Al), największe wartości zostały osiągnięte przy zastosowaniu strontu (Sr), czego rezultatem jest również wskazanie na pochodzenie antropogeniczne aż 12 z 14 składników. Za najbardziej miarodajny składnik referencyjny uznano zatem glin (Al), ze względu na zgodność z wynikami obliczeń pozostałych indeksów geochemicznych, które zestawiono w tabeli 4 i na rycinie 2. Wyniki współczynnika wzbogacenia EF sugerują, że wyraźne pochodzenie antropogeniczne w ba-



Ryc. 2. Wartości indeksów geochemicznych dla wód podziemnych rejonu badań
Fig. 2. Values of geochemical indexes for groundwater of the study area



Ryc. 3. Korelacja wartości wskaźników geochemicznych (PLI , I_{geo} , EF i CF) w wodach podziemnych i gruntach
Fig. 3. Correlation of geochemical index values (PLI , I_{geo} , EF and CF) in groundwaters and soils

danych wodach mają tylko: fosforany, azotany, azotyny, cynk i indeks oleju mineralnego.

Dla wód podziemnych piętra czwartorzędowego wartości współczynnika zanieczyszczenia CF (tab. 4, ryc. 2)

osiągają stopień świadczący o znaczącym zanieczyszczeniu ($CF > 3$) dla: azotanów, azotynów, fosforanów, cynku i indeksu oleju mineralnego, czyli dokładnie pokrywają się z wynikami współczynnika wzbogacenia EF obliczonymi

dla glinu (Al) jako składnika referencyjnego. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku fosforanów stopień zanieczyszczenia oceniono na silny, zaś dla cynku na bardzo silny.

Analogiczną zależność zaobserwowano w przypadku wyników wskaźnika geoakumulacji I_{geo} . W próbkach wody podziemnej wartości $I_{geo} > 1$, a więc świadczące o występowaniu jednoznacznie zanieczyszczenia, stwierdzono dla azotanów, azotynów, fosforanów, cynku i indeksu oleju mineralnego (tab. 3, ryc. 2). Przy czym stopień zanieczyszczenia cynkiem określono na średni, azotanów, fosforanów i indeksu oleju mineralnego na umiarkowany, a azotynów na niski.

Dla badanych wód podziemnych wskaźnik ładunku zanieczyszczeń PLI jest najbardziej zbliżony do 1 jedynie dla azotynów, cynku i indeksu oleju mineralnego (tab. 4, ryc. 2), co może świadczyć o tym, że ładunek zanieczyszczeń wszystkich omawianych wskaźników zanieczyszczeń jest stosunkowo nieduży.

Stosując taką samą metodykę jak w przypadku wód podziemnych, obliczono tło geochemiczne oraz wartości wskaźników geochemicznych dla gruntów w rejonie monitorowanego obiektu. Zakres badań chemicznych gruntów i wód podziemnych nie był w pełni zgodny, np. nie badano stężeń jonów w gruntach, zatem możliwe było sprawdzenie korelacji między wartościami wskaźników⁶ geochemicznych wód podziemnych i gruntów jedynie na podstawie pozostałych składników: sodu, potasu, żelaza, manganu, cynku, naftalenu i sumy WWA (ryc. 3).

Współczynnik korelacji liniowej, pomimo analizy przeprowadzonej na małej próbie statystycznej, wskazuje na występowanie silnej relacji między wartościami trzech wskaźników geochemicznych obliczonych dla wód i gruntów: współczynnika wzbogacenia EF (R^2 wynosi 0,80), wskaźnika zanieczyszczenia CF ($R^2 = 0,85$) oraz wskaźnika geoakumulacji I_{geo} ($R^2 = 0,80$). Nie stwierdzono korelacji wartości wskaźnika ładunku zanieczyszczeń PLI między wodami podziemnymi a gruntami ($R^2 = 0,17$).

PODSUMOWANIE

Wieloletowy, dedykowany monitoring wód podziemnych w rejonie poszukiwania i eksploatacji złóż węglowodorów wykazał, że wody z piętra czwartorzędowego cechują się dobrą jakością, a jedynie sporadycznie zanotowano przekroczenia dopuszczalnych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie, 2017) stężeń żelaza, manganu, potasu i niektórych substancji z grupy WWA. Należy podkreślić, że w kolejnych etapach badań monitoringowych nie stwierdzono występowania bezpośrednich przesłanek świadczących o wpływie działalności górniczej na wody podziemne. Wartości wskaźników EF , CF , I_{geo} i PLI wskazują na wpływ antropopresji na wody podziemne w zakresie fosforanów i cynku oraz oddziaływanie skutkujące wzrostem stężeń azotanów, azotynów i zwiększonego indeksu oleju mineralnego. Należy zauważyć, że pochodzenie azotanów, azotynów i fosforanów w wodach podziemnych można wiązać bezpośrednio z działalnością rolniczą prowadzoną na badanym terenie, podobnie jak wyższe wartości indeksu

oleju mineralnego, które mogą być efektem mechanizacji rolnictwa.

Wykorzystanie wskaźników geochemicznych do oceny antropogenicznych zmian chemizmu wód podziemnych jest uzasadnione, co potwierdza silna korelacja między wartościami większości wskaźników wyznaczonymi dla wód podziemnych oraz gruntów. Metodyka oceny stopnia antropopresji wód podziemnych poprzez konkretne współczynniki i wskaźniki wymaga jednak dalszych badań i testów na dużych populacjach danych hydrogeochemicznych, szczególnie dla obszarów o stwierdzonym oddziaływaniu działalności człowieka na wody podziemne.

LITERATURA

- BAHLOUL M., BAATI H., AMDOUNI R., AZRI CH. 2018 – Assessment of heavy metals contamination and their potential toxicity in the surface sediments of Sfax Solar Saltern, Tunisia. *Environ. Earth Sci.*, 77 (1): 27; doi: 10.1007/s12665-018-7227-7
- BARBIERI M. 2016 – The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (I_{geo}) to Evaluate the Soil Contamination. *J. Geol. Geophys.*, 5 (1): 1–4.
- BERN C.R., WALTON-DAY K., NAFTZ D.L. 2019 – Improved enrichment factor calculations through principal component analysis: Examples from soils near breccia pipe uranium mines, Arizona, USA. *Environ. Pollut.*, 248: 90–100.
- CEVIK F., GEOKSU M.Z.L., DERICI O.B., FINDIK E.O. 2009 – An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses. *Environ. Monit. Assess.*, 152: 309–317.
- EVERETT L.G. 1985 – Developments in Water Science, Volume 24: Groundwater Monitoring Handbook for Coal and Oil Shale Development. Elsevier, New York: 304.
- GALUSZKA A., MIGASZEWSKI Z. 2011 – Geochemical background – an environmental perspective. *Mineralogia*, 42 (1): 7–17.
- GUIMARAES G.M., FRANKLIN R.L., FIGUEIREDO A.M.G., SILVA P.S.C., FAVARO D.I.T. 2011 – Enrichment factor and geoaccumulation index applied to sediment samples from Guarapiranga Reservoir, Brazil, Bor metal and trace element assessment. *Associação Brasileira De Energia Nuclear – ABEN*.
- HASSAAN M.A., NEMR A.E., MADKOUR F.F. 2016 – Environmental Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk. *Amer. J. Water Sci. Eng.*, 2 (3): 14–19.
- KMIECIK E., POSTAWA A. 2003 – Wybrane aspekty metodyczne wyznaczania tła hydrogeochemicznego. *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, 11 (2): 183–191.
- KROGULEC E., SAWICKA K. 2015 – Groundwater protection in shale gas exploration areas – a Polish perspective. *Episodes, J. Inter. Geosci.*, 38 (1): 9–20.
- KROGULEC E., SAWICKA K. 2014 – Polish Experience with Groundwater Protection in Shale Gas Exploration Areas. *OIL GAS European Magazine*, 4 (40): 201–206.
- KROGULEC E., SAWICKA K. 2013 – Optymalizacja organizacji sieci monitoringowych wód podziemnych w rejonach poszukiwania i udostępniania złóż węglowodorów z formacji łupkowych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 456: 327–334.
- PANDEY B., AGRAWAL M., SINGH S. 2015 – Ecological risk assessment of soil contamination by trace elements around coal mining area. *J. Soils Sediment.*, 16 (1): 159–168.
- REIMANN C., DE CARITAT P. 2005 – Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.*, 337 (1–3): 91–107.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz.U. z 2017 r. poz. 2294*.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych. *Dz.U. 2019 poz. 2148*.
- SELINUS O.S., ESBENSEN K. 1995 – Separating anthropogenic from natural anomalies in environmental geochemistry. *J. Geochem. Expl.*, 55: 55–66.
- SZALIŃSKA E., KOPERCZAK A., CZAPLIKA-KOTAS A. 2010 – Badania zawartości metali ciężkich w osadach dennych dopływów Jeziora Goczałkowickiego. *Ochr. Środ.*, 32 (1): 21–25.