

9.

CECHY FIZYKOCHEMICZNE WÓD PODZIEMNYCH

Współczesne zagrożenie jakości wód podziemnych w obszarach wiejskich jest często wynikiem migracji do wód podziemnych ścieków o charakterze bytowym-gospodarczym.

Jednym z celów cząstkowych przeprowadzonych badań było określenie zanieczyszczenia wód podziemnych mineralnymi związkami azotu (NH_4^+ , NO_2^- i NO_3^-) oraz ortofosforanami (PO_4^{3-}). Ocenę stopnia zanieczyszczenia wód podziemnych przeprowadzono w odniesieniu do wartości granicznych wskaźników jakości wód podziemnych (Dz. U. nr 32, poz. 284)¹.

W zlewni Starej Rzeki² pobrano próbki wody z 284 studni oraz z kilku źródeł³. Poszczególne etapy pracy zostały opisane w rozdziale metody badań terenowych. W tabeli 9.1 są zestawione terminy poboru próbek wód. Do analizy wybrano 88 studni, w których, co najmniej dwa razy oznaczono związki biogenne⁴.

¹ Przy kwalifikowaniu wody do odpowiedniej klasy odnoszono się indywidualnie do każdego analizowanego związku biogenego.

² Kilkanaście studni położonych na wododziale było poza działem topograficznym zlewni Starej Rzeki, zostały one uwzględnione, ponieważ od wielu lat są przedmiotem hydrochemicznych badań.

³ Niewielu młodych gospodarzy pamięta, czy studnia, która ma niekiedy 1 m głębokości była źródłem i została obudowana. Kilka studni ma samoczynny odpływ.

⁴ W 10 studniach – 6-krotnie; w 7 – 5-krotnie; w zależności od związku biogenego, w 8-13 studniach – 4-krotnie; w 22-26 studniach – 3-krotnie; w 34-45 studniach – 2-krotnie.

9.1. Średnie stężenie związków biogenych w wodach podziemnych

Tabela 9.1. Terminy poboru wód i liczba pobranych (n) wód ze studni gospodarskich
Table 9.1. Timing and number (n) of samples taken in household wells

Rok	Data	Półrocze	n
2002	23 VII	letnie	23
	12-25 IX		78
	4-24 X		12
	30 XI	zimowe	33
	20-21 XII		31
2003	10-11 I	zimowe	51
	22 II		4
	30 V	letnie	38
	11-19 VII		111
	25-31 VII		92
2004	4-6 XII	zimowe	63
	20-24 III		75
2004	5-23 VII	letnie	116
	Razem		727
W tym półrocze:		letnie	470
		zimowe	257

Średnia głębokość zwierciadła wody podziemnej w zlewni Starej Rzeki wynosiła 5,5 m p.p.t., a poziom zwierciadła wód podziemnych zmieniał się przeciętnie o 2,4 m (tab. 9.2).

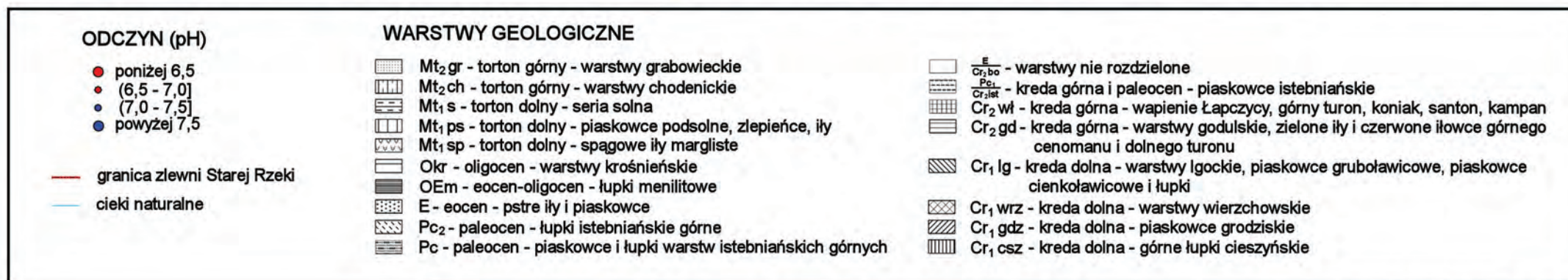
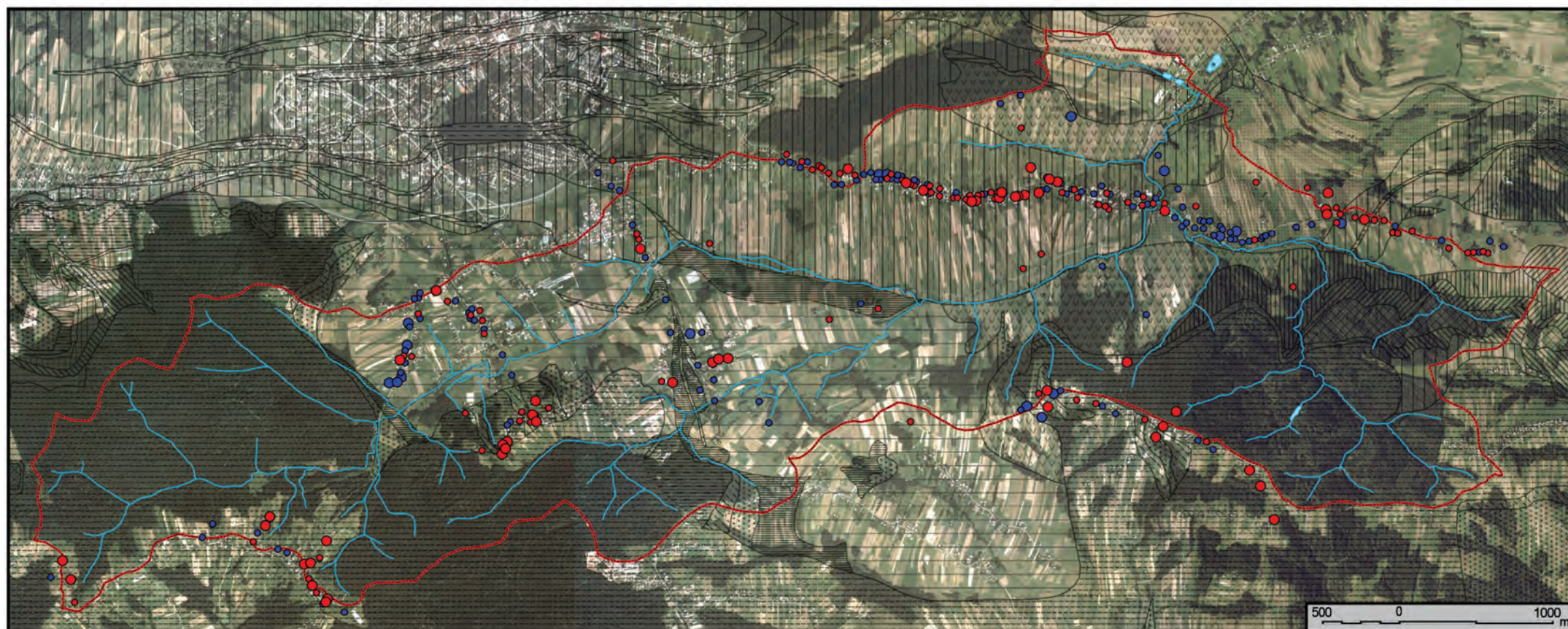
Badane wody były słabo kwaśne o pH 6,72 (ryc. 9.1) i miały podwyższoną przewodność.

Wśród związków biogenych najwyższe średnie stężenie miały jony NO_3^- , a niewielkie NH_4^+ , NO_2^- i PO_4^{3-} . Największą dynamiką stężeń wśród związków biogenych wyróżniał się NH_4^+ ($C_v=3,57$), a najmniejszą NO_3^- ($C_v=1,19$).

Z makroelementów najwyższe stężenie wśród anionów miały Cl^- , a następnie HCO_3^- i SO_4^{2-} , a wśród kationów najwyższe – Ca^{2+} , a następnie Na^+ , Mg^{2+} i K^+ . Największą dynamiką stężeń wyróżniał się K^+ ($C_v=2,64$), a najmniejszą Ca^{2+} ($C_v=0,61$).

9.2. Przestrzenne zróżnicowanie jakości wód podziemnych

Przestrzenne zróżnicowanie jakości wody w studniach gospodarskich przedstawiono na rycinach 9.2. (NH_4^+), 9.3. (NO_2^-), 9.4. (NO_3^-) i 9.5. (PO_4^{3-}). W tle przedstawiono pokrycie terenu (ortofotomapa) oraz budowę geologiczną według Z.R. Olewicz (1973a,b). Ocenę stopnia zanieczyszczenia wód podziemnych przeprowadzono poprzez porównanie średniego, najniższego i najwyższego stężenia związków biogenych z wartościami granicznymi wskaźników jakości wód podziemnych, osobno dla każdej studni. Ryciny A – przedstawiają średnie stężenie poszczególnych związków biogenych, natomiast ryciny B – ich zmiany. Małą sygnaturą zaznaczono najniższe (klasa o lepszej jakości), a dużą – najwyższe stężenie związku biogenego (klasa gorszej jakości), jakie wystąpiło w wodzie w danej studni. W przypadku, gdy stężenie najniższe i najwyższe kwalifikowały wodę do tej samej klasy, wtedy kolor sygnatury jest bez zmian. Jeżeli zmiana stężenia powoduje zmianę klasy, to wówczas sygnatura lepszej jakości wody umieszczona jest w środku sygnatury gorszej jakości wody. Wielkość sygnatur jest



wykonanie warstw cyfrowych: M. Żurowski

Rycina 9.1. Przestrzenne zróżnicowanie odczynu (pH) na tle budowy geologicznej i użytkowania ziemi
 Figure 9.1. Spatial variation of pH against the background of geology and land use (land coverage)



wykonanie warstw cyfrowych: M. Żurowski

Rycina 9.2. Przestrzenne zróżnicowanie NH₄⁺ w wodach ze studni gospodarskich w nawiązaniu do klas jakości wód podziemnych: A - klasa wody na podstawie średniego stężenia, B - najlepsza i najgorsza klasa wód

Figure 9.2. Spatial variation of NH₄⁺ in household wells compared to groundwater quality classes: A) class of water based on average concentration; B) best and worst water classes

Tabela 9.2. Głębokość i wahania zwierciadła wód podziemnych oraz średni skład chemiczny wód podziemnych na podstawie 88 studni gospodarskich
 Table 9.2. Depth and fluctuations of groundwater table and average chemical composition of groundwater in 88 household wells

Parametr	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Kwartyl dolny	Kwartyl górny	Percentyl 10	Percentyl 90	Amplituda	Rozstęp kwartylowy	Odczylenie standardowe	Współczynnik C_v zmienności
Głębokość śr. z.w.p. [m]	5,58	4,38	0,00	17,99	2,99	7,22	1,45	11,82	17,99	4,22	4,08	0,73
	2,38	2,03	0,00	8,80	1,26	3,21	0,67	4,71	8,80	1,95	1,59	0,67
Wahania z.w.p.	6,72	6,97	5,96	7,60	6,31	7,32	7,32	6,31	1,64	0,52	0,38	0,06
Odczyn (pH)	816	737	199	2593	518	992	374	1356	2395	474	413	0,51
SEC												
NH_4^+	0,18	0,02	0,01	4,97	0,01	0,05	0,01	0,20	4,96	0,04	0,63	3,57
NO_2^-	0,046	0,021	0,015	0,370	0,020	0,045	0,015	0,095	0,355	0,025	0,064	1,39
NO_3^-	32,49	17,75	1,00	254,00	10,92	36,59	3,94	85,03	253,00	25,67	38,81	1,19
PO_4^{3-}	0,261	0,133	0,045	2,714	0,080	0,245	0,055	0,497	2,669	0,165	0,404	1,56
SO_4^{2-}	111,5	81,9	17,5	1355,0	55,2	133,3	40,9	196,7	1337,6	78,1	145,4	1,30
Cl^-	142,8	117,2	3,0	566,2	31,3	228,4	13,3	287,9	563,2	197,1	121,55	0,85
HCO_3^-	132,2	92,3	9,3	523,4	61,3	193,6	28,9	269,6	514,1	132,3	103,5	0,78
Ca^{2+}	89,5	80,9	14,2	422,8	52,4	118,0	36,9	151,8	408,6	65,6	54,4	0,61
Na^+	32,6	27,2	4,5	98,7	16,1	46,5	10,7	62,2	94,2	30,4	21,2	0,65
K^+	17,6	3,0	0,7	354,0	2,1	8,7	1,5	47,3	353,3	6,6	46,4	2,64
Mg^{2+}	18,1	15,4	3,7	53,4	10,9	22,5	8,4	29,4	49,7	11,5	9,8	0,54

zróznicowana tylko ze względów technicznych. W tej skali opracowania mapy nie można przypisać wielkości stężenia jonów sygnaturze, które oznaczałyby zmianę stężenia jonu w obrębie jednej klasy.

Średnie stężenie jonu NH_4^+ najczęściej kwalifikowało wody podziemne (ryc. 9.2a) do wód bardzo dobrej jakości (klasa I – 83%) i dobrej jakości (klasa II – 9,1%). Do pozostałych klas kwalifikowały się wody ośmiu studni, z których sześć znajdowało się we wschodniej części Brzeźnicy, u podnóża lokalnego garbu w dnie doliny Starej Rzeki.

Generalnie, stężenie jonu NH_4^+ w analizowanych studniach było niskie. W przypadku zarówno najniższych (95%), jak i najwyższych stężeń (72%) NH_4^+ dominowały wody o bardzo dobrej jakości (I klasa). W ośmiu studniach woda była niezadowolającej lub złej jakości (ryc. 9.2b). Stężenie NH_4^+ charakteryzowało się największym przestrzennym zróznicowaniem ($C_v=3,57$). Jest to efekt punktowych ognisk zanieczyszczeń przedostających się do wód podziemnych w wyniku migracji ścieków bytowo-gospodarczych. Maksymalne stężenie wyniosło ($4,97 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). W co czwartej studni nastąpiła zmiana stężenia NH_4^+ powodująca, iż wody kwalifikowały się do gorszych klas. Wody źródlane (studnie obudowane) były niezadowolającej jakości.

Średnie stężenie NO_2^- (ryc. 9.3a) najczęściej kwalifikowało próby wody, do wód co najmniej⁵ dobrej jakości (78%) oraz zadawalającej jakości (III klasa 12%).

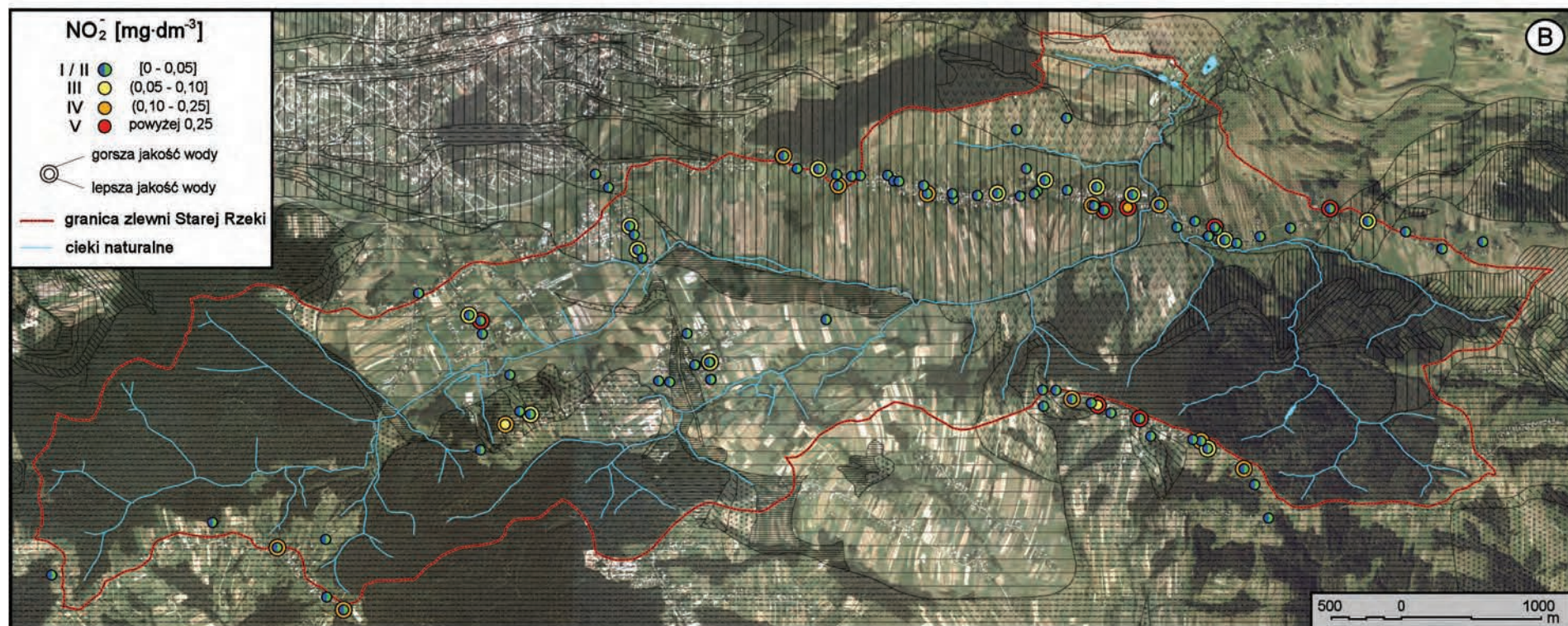
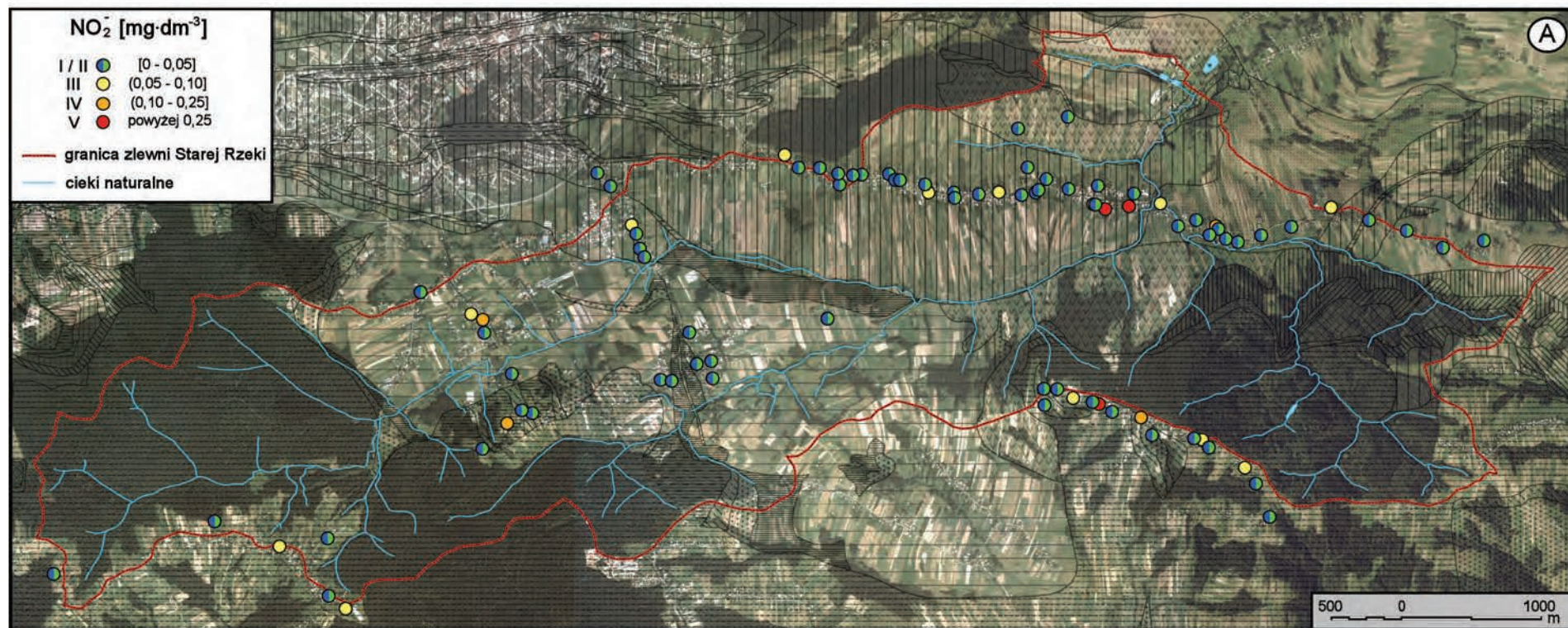
W trzech studniach wody były złej jakości (klasa V). Podobnie jak w przypadku NH_4^+ można dostrzec zgrupowanie studni w Brzeźnicy, w których woda była niższej jakości (klasa III, IV i V). Prawie wszystkie wody o najniższych stężeniach NO_2^- były co najmniej dobrej jakości (95%), tylko kilka studni znalazło się w III i IV klasie (ryc. 9.3b). W przypadku najwyższych stężeń NO_2^- wody podziemne były najczęściej, także, co najmniej dobrej jakości (65%). Wody, w co piątej studni były kwalifikowane jako niezadowolającej lub złej jakości. Stężenie NO_2^- w wodach podziemnych charakteryzuje się przeciętnym zróznicowaniem ($C_v=1,39$).

Średnie stężenie NO_3^- (ryc. 9.4a) najczęściej kwalifikowało próby wody, do wód dobrej jakości (klasa II – 43%). W równej częstości wystąpiły w studniach wody bardzo dobrej i zadawalająca jakości – 19%. Wody o złej jakości były w pięciu studniach. Charakterystyczną cechą średnich wartości stężeń NO_3^- jest ich przestrzenna mozaikowość. Podobnie jak w przypadku NH_4^+ i NO_2^- istnieje zgrupowanie studni w Brzeźnicy z wodami o niższej jakości (klasa III, IV i V). W każdej części zlewni zlokalizowano wody o niskiej jakości.

Analiza najniższych stężeń NO_3^- wykazała, że dominowały wody o bardzo dobrej jakości w 51% studni (ryc. 9.4b), a w przypadku najwyższych stężeń NO_3^- najczęściej jakość wody podziemnej była zadawalająca (30%). Świadczy to o dużym nasyceniu wód podziemnych NO_3^- . W 20% przeanalizowanych studni stężenie NO_3^- było większe niż

⁵Ze względu na niższe wartości graniczne w przypadku NO_2^- ($0,01 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) i PO_4^{3-} ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) (Dz. U., nr 32, poz. 284) niż granica oznaczalności stężenia NO_2^- ($0,02 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) i PO_4^{3-} ($0,06 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), w przypadku obu jonów połączono klasę I i II. W przypadku stwierdzenia wartości śladowych do obliczeń przyjmowano 75% wartości granicznej stężenia wynikającej z zastosowanej metody.

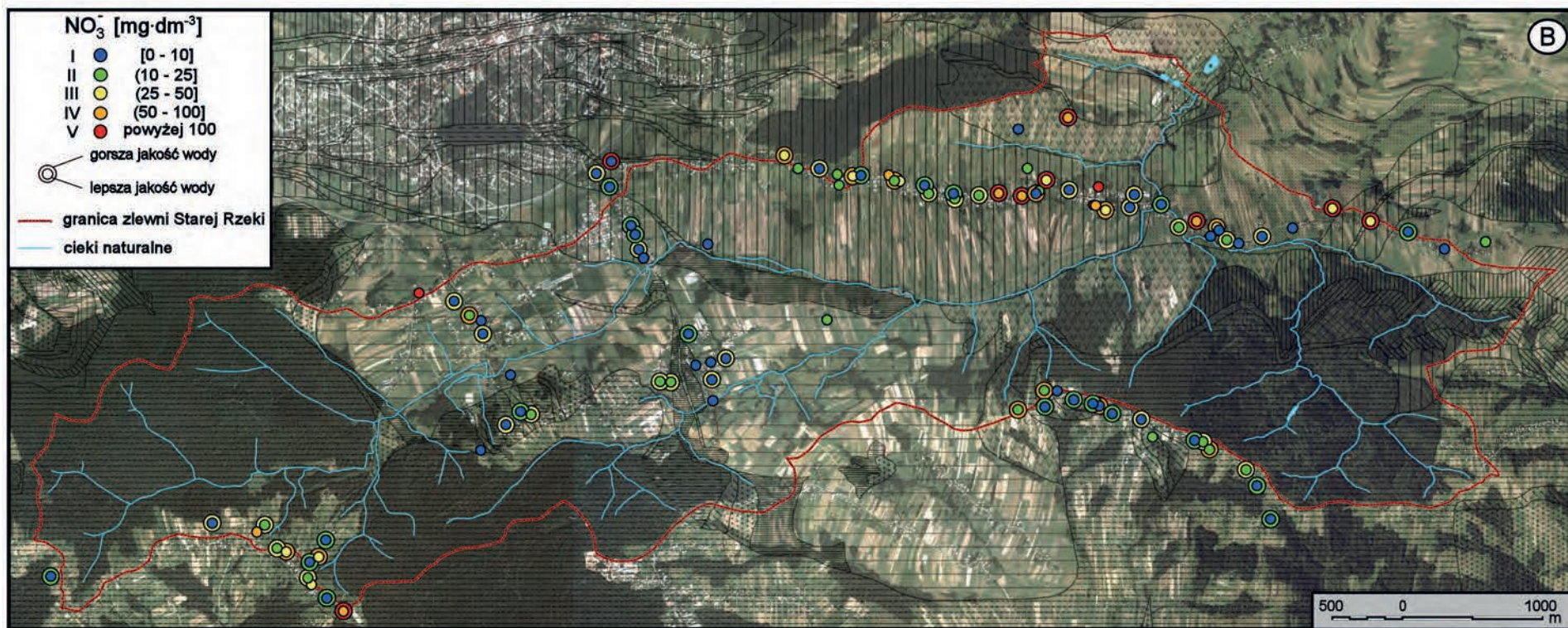
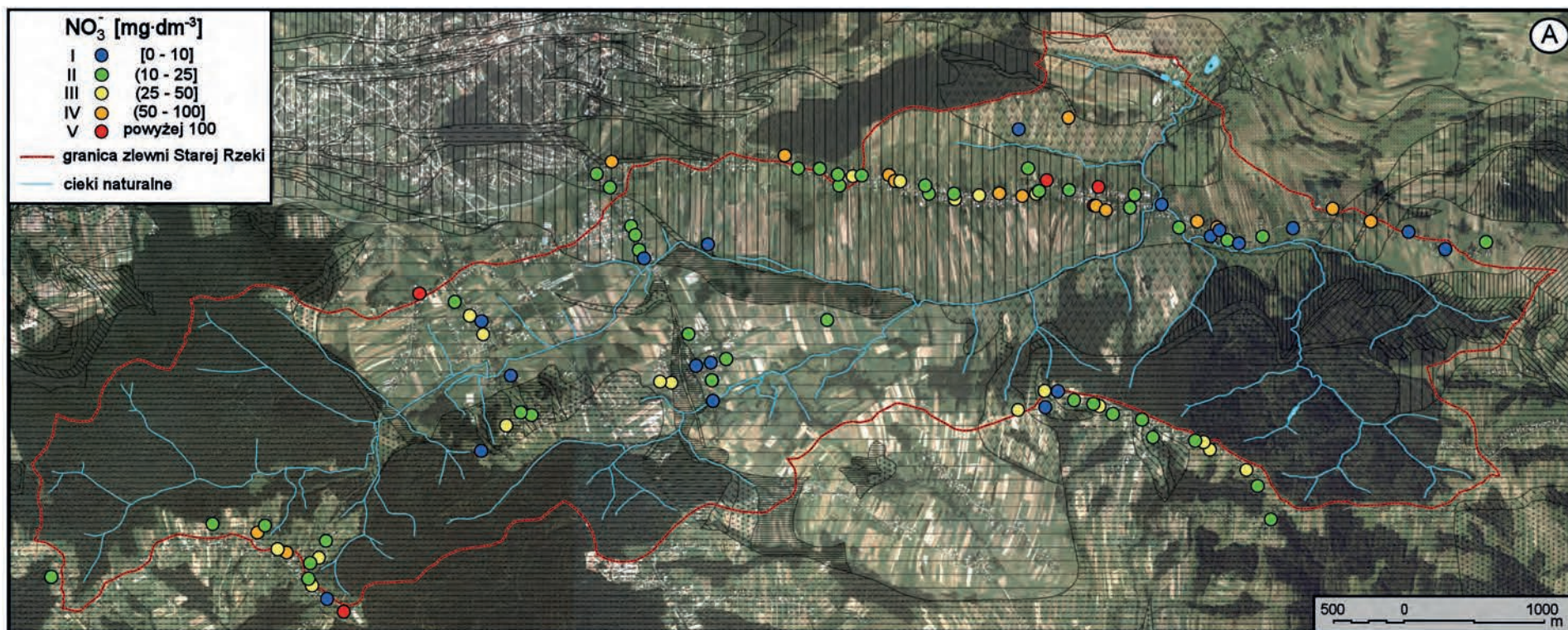
⁶Na mapach przedstawiono 101 studni, w których oznaczono NO_3^- . Oznaczenia NO_3^- w 13 studniach nie zostały uwzględnione w obliczeniach (tab. 9.2, 9.3), ponieważ wykonano oznaczenia tylko NO_3^- , bez makroelementów. W obliczeniach stosowano zasadę usuwania brakujących danych przypadkami.



wykonanie warstw cyfrowych: M. Żurowski

Ryc. 9.3. Przestrzenne zróżnicowanie NO₂⁻ w wodach ze studni gospodarskich w nawiązaniu do klas jakości wód podziemnych: A – klasa wody na podstawie średniego stężenia, B – najlepsza i najgorsza klasa wód

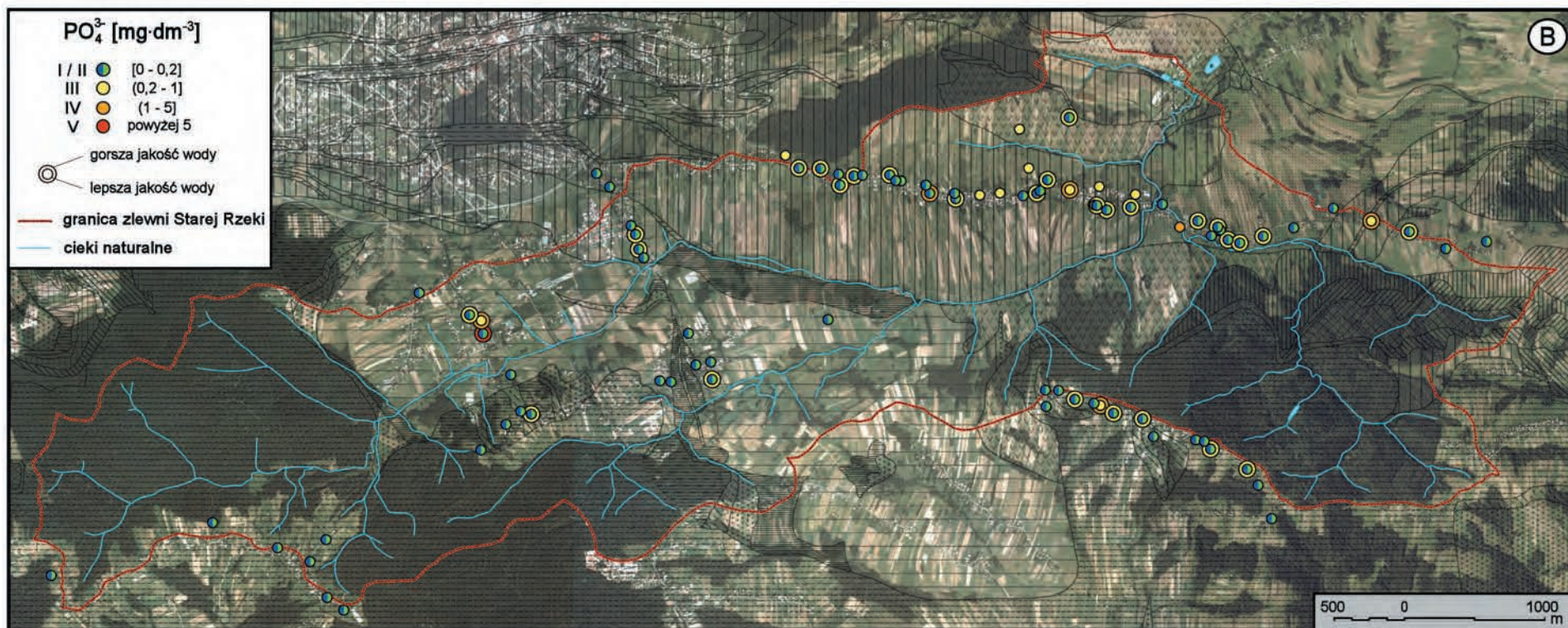
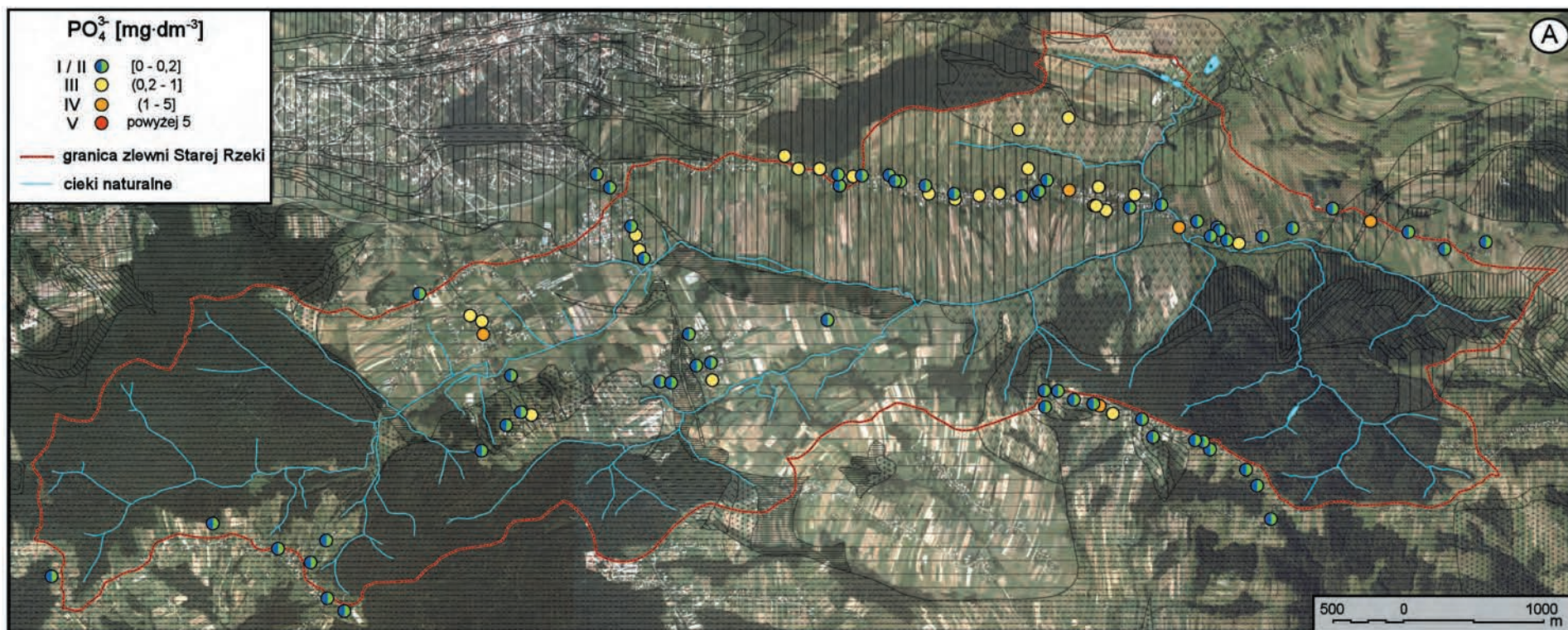
Figure 9.3. Spatial variation of NO₂⁻ in household wells compared to groundwater quality classes: A) class of water based on average concentration; B) best and worst water classes



wykonanie warstw cyfrowych: M. Żurowski

Rycina 9.4. Przestrzenne zróżnicowanie NO₃⁻ w wodach ze studni gospodarskich w nawiązaniu do klas jakości wód podziemnych: A - klasa wody na podstawie średniego stężenia, B - najlepsza i najgorsza klasa wód

Figure 9.4. Spatial variation of NO₃⁻ in household wells compared to groundwater quality classes: A) class of water based on average concentration; B) best and worst water classes



wykonanie warstw cyfrowych: M. Żurowski

Rycina 9.5. Przestrzenne zróżnicowanie PO₄³⁻ w wodach ze studni gospodarskich w nawiązaniu do klas jakości wód podziemnych: A – klasa wody na podstawie średniego stężenia, B – najlepsza i najgorsza klasa wód

Figure 9.5. Spatial variation of PO₄³⁻ in household wells compared to groundwater quality classes: A) class of water based on average concentration; B) best and worst water classe

50 mg·dm⁻³. Wody takie nie nadawały się do spożycia. Stężenie⁶ NO₃⁻ charakteryzuje się najmniejszym zróżnicowaniem przestrzennym w wodach podziemnych (C_v=1,19), jednak charakteryzują się dużą przestrzenną mozaikowością (ryc. 9.4b).

Średnie stężenie PO₄³⁻ (ryc. 9.5a) najczęściej kwalifikowało wody podziemne, do wód, co najmniej dobrej jakości (67%). W przypadku wód o najniższych stężeniach PO₄³⁻, w zdecydowanej większości wody były co najmniej dobrej jakości (85%). Kilkanaście studni znalazło się w III i IV klasie (ryc. 9.5b). W przypadku najwyższych stężeń PO₄³⁻ wody podziemne były najczęściej, także, co najmniej dobrej jakości (50%). Generalnie jon PO₄³⁻ charakteryzował się większym zróżnicowaniem stężeń (C_v=1,56) niż NO₃⁻ i NO₂⁻.

9.3. Wpływ budowy geologicznej, gleb i czynników antropogenicznych na jakość wód podziemnych

W przypadku każdej studni określono rodzaj utworów wodonośnych oraz jednostkę tektoniczną, do której przynależy. Pojedyncze studnie ujmujące wodę z warstw o niewielkim zasięgu zostały zaliczone w obrębie jednostki tektonicznej do jednej grupy.

W tabeli 9.3 zestawiono podstawowe cechy fizykochemiczne wód podziemnych w odniesieniu do jednostek tektonicznych, warstw geologicznych, głębokości występowania i wahania zwierciadła. Najgłębiej zwierciadło wody podziemnej występowało w jednostce śląskiej (8 m), a płycej – w jednostce bocheńskiej górnej (5,2 m) i bocheńskiej dolnej (4,7 m). Wahania zwierciadła wód podziemnych we wszystkich jednostkach były podobne i średnio wynosiły 2,4 m.

We wszystkich warstwach geologicznych wody były zakwaszone za wyjątkiem warstw grabowieckich, w których stwierdzono wody lekko zasadowe. Stężenie związków biogenych wyraźnie nawiązuje do budowy geologicznej. W wodach podziemnych występujących w jednostce bocheńskiej dolnej (warstwy chodenićkie, grabowieckie, piaskowce podsolne, zlepieńce, ility, spągowe ility margliste) stężenie NH₄⁺, było wielokrotnie wyższe; a w przypadku stężeń PO₄³⁻, NO₃⁻ – znacznie wyższe, niż w wodach podziemnych występujących w piaskowcach istebniańskich jednostki śląskiej⁷ i w wodach leżących w obrębie jednostki bocheńskiej dolnej (warstwy krośnieńskie, piaskowce i łupki warstw istebniańskich górnych; piaskowce podsolne, zlepieńce, ility; łupki menilitowe; łupki istebniańskie górne; warstwy kredowo-eoceńskie – nierozdzielone). Najwyższe stężenie NO₂⁻ występowało w wodzie podziemnej jednostki śląskiej. Najwyższe wartości przewodności i stężenie makroelementów stwierdzono w wodach podziemnych jednostki bocheńskiej dolnej, a najniższe – w jednostce śląskiej. Na szczególną uwagę zasługuje stężenie K⁺, które w wodach podziemnych jednostki bocheńskiej dolnej było 10-krotnie wyższe niż w wodach podziemnych jednostki śląskiej. Spośród makroelementów K⁺ miał największe zmiany stężeń (C_v=2,64). Stwierdzono wielokrotne różnice stężeń SO₄²⁻, Cl⁻ i Ca²⁺ w wodach występujących w poszczególnych warstwach geologicznych.

Analiza stężenia związków biogenych w odniesieniu do klas jakości wykazała ich duże (mozaikowe) przestrzenne zróżnicowanie. Brzeźnica jest dobrym przykładem

⁷ Stężenie NH₄⁺ było także wysokie w wodach występujących w łupkach istebniańskich górnych.

Tabela 9.3. Wpływ budowy geologicznej na wartość odczynu (pH), przewodności [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$], stężenie związków biogenych i makroelementów [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] w wodach studni gospodarskich
 Table 9.3. Impact of geology on pH, conductivity [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$], biogenic compounds and macroelements concentration [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] in household water wells

Liczba studni (n)	Jednostki tektoniczne	Warstwy geologiczne	Głębokość z.w.p. [m]	Wahania z.w.p. [m]	Odczyn	Przewodność	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Cl ⁻	HCO_3^-	Ca^{2+}	Na ⁺	K ⁺	Mg^{2+}
21	Śląska		8,0	2,4	6,53	549	0,07	0,056	24,1	0,160	68,1	31,4	132,0	55,8	24,3	3,9	12,72
17		Pc ₁ /Cr ₂ ist	9,0	2,6	6,65	566	0,03	0,055	24,3	0,173	69,4	32,4	144,0	59,6	23,4	3,9	12,9
4		Pc ₂	3,9	1,9	6,21	476	0,21	0,061	22,9	0,107	62,9	27,0	80,8	39,3	28,0	3,9	9,8
20		Bocheńska – wyższa dygityacja	5,2	2,4	6,76	702	0,05	0,033	25,4	0,324	81,9	81,6	159,3	77,0	26,6	8,2	17,8
11		Okr	4,4	1,8	6,87	738	0,08	0,035	27,6	0,387	78,6	45,6	218,5	76,6	30,0	12,0	20,2
3		Pc	10,8	3,7	6,63	747	0,03	0,052	17,6	0,144	95,6	85,1	163,7	90,2	22,7	3,8	18,2
3		E, Cr ₂ /bo	3,0	3,2	6,88	599	0,01	0,020	10,1	0,097	81,1	226,4	20,4	81,6	18,0	2,4	11,2
3		Mt ₁ ,ps, OEm, Pc ₂	4,4	2,8	6,52	631	0,02	0,022	40,4	0,499	81,6	65,1	77,0	60,8	26,6	4,1	15,0
47		Bocheńska – niższa dygityacja	4,7	2,3	6,83	983	0,28	0,047	39,3	0,280	143,3	218,6	120,8	109,9	38,9	27,7	20,9
30		Mt ₂ ch	5,4	2,4	6,76	988	0,29	0,053	46,1	0,259	120,8	208,0	120,8	103,9	39,5	33,2	20,7
11		Mt ₂ gr	3,4	2,6	7,16	1017	0,25	0,041	29,8	0,365	219,8	299,4	62,2	133,2	33,0	20,6	21,0
6		Mt ₁ ,ps, Mt ₂ sp	3,1	1,7	6,82	894	0,25	0,028	22,5	0,224	112,2	123,4	227,7	97,7	46,6	12,9	21,8
88		Ogółem	5,6	2,4	6,72	816	0,18	0,046	32,5	0,261	111,4	142,8	132,2	89,5	32,6	17,6	18,1

równoczesnego wpływu czynników antropogenicznych i budowy geologicznej. Prawie cała wieś położona jest w obrębie jednej warstwy geologicznej. W latach 90. XX wieku do wsi doprowadzono wodociąg do którego gospodarstw nie zostało przyłączonych tylko 22% (Słowik 2003). Do tej pory nie wykonano kanalizacji, ścieki są gromadzone w przydomowych szambach, ich opróżnianie nie jest kontrolowane. Badania M. Pietrzak (2005, zob. rozdz. 5) wykazały, że 73% ankietowanych osób wywozi szambo na własne pola, a 19% nie opróżnia ich nigdy gdyż są nieszczelne. Minimalny roczny ładunek wylewanych ścieków wynosi 1,8 mm, a szacowana wartość wylewanych ścieków może dochodzić do 7 mm. Przeprowadzone w latach 90. XX wieku badania bakteriologiczne wykazały wysoki stopień skażenia wód bakteriami typu kałowego (grupa Coli). Potwierdzono występowanie w próbkach wody pobranych ze studni wysokie koncentracje bakterii *Escherichia coli* (Foryst 1996).

U podnóża garbu, z kierunku drenażu wód podziemnych, występują wody gorszej jakości. Jest to zatem przykład antropogenicznego silnego zanieczyszczenia wód podziemnych przez punktowe ogniska zanieczyszczeń, które stanowią ścieki bytowo-gospodarcze migrujące przez strefę aeracji do zwierciadła wód podziemnych. Wysokie stężenie związków biogenych w warstwach chodenickich, można uzasadnić położeniem Brzeźnicy i migracją ścieków bytowo-gospodarczych do wód podziemnych. Drugim czynnikiem są występujące w warstwach chodenickich, to wkładki soli, gipsów, materii organicznej, detrusu roślinnego (Garlicki 1979, Garlicki, Szybist 2001). W warstwach tortonu stwierdzono także liczne przewarstwienia tufitów (kwarc, biotyt, piryt), a w samym halicie występuje magnez i potas, który zanieczyszcza złoża solne (Parachoniak 1962, Toboła 2000). Z kolei biotyt jest łatwo wietrzejącym minerałem, który wzbogaca wody podziemne w potas (Macioszczyk, Dobrzański 2002).

Brzeźnica jest położona w obrębie tortońskich warstw chodenickich. Szczegółowa analiza przekrojów geologicznych wykazała, że właśnie w tym rejonie (u podnóża garbu) wyklinowują się tufity. Analiza przestrzennego zróżnicowania K^+ wykazuje ich niezwykle wysokie stężenie na tym obszarze (50% ogólnej masy kationów), a wskaźnik (rNa/rK) ma wartość mniejszą od 1 (Słowik 2003). Występowanie wysokich stężeń K^+ w studniach jest zwykle interpretowane jako efekt zanieczyszczeń ściekami bytowo-hodowlanymi (Sapek i in. 1998). W analizowanej części Brzeźnicy wysokie stężenie K^+ jest w pewnej części warunkowane budową geologiczną. W przypadku makroelementów klasyczna interpretacja wskaźników hydrochemicznych w warstwach tortonu jest niewystarczającą metodą do określenia wpływu człowieka na jakość wód podziemnych (Macioszczyk 1987, 1990, 1991, Pazdro, Kozerski 1990, Macioszczyk, Dobrzyński 2002).

Niezadowalająca jakość wód źródłanych ze względu na wysokie stężenie NH_4^+ może być uwarunkowana budową geologiczną i przemianami substancji organicznych zawartych w utworach miocenu (Garlicki, Szybist 2001). Jedno ze źródeł jest położone na północ od Brzeźnicy u podnóża sąsiedniego garbu w odległości ponad 100 m od najbliższego gospodarstwa. Ze źródła jest czerpana woda do gospodarstwa. Źródło to jest obserwowane od kilkunastu lat. Bez względu na porę roku i dnia woda w źródle ma temperaturę około 10°C, co świadczy, że źródło jest zasilane wodami głębokiego krążenia. Stwierdzone wysokie stężenie NH_4^+ ($>1\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) i PO_4^{3-} ($0,38\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) jest prawdopodobnie uwarunkowane geologicznie.

Ważnym czynnikiem potencjalnie ochraniającym zwierciadło wód podziemnych od zanieczyszczeń bytowo-gospodarczych jest pokrywa glebowa wykształcona na jednorodnych genetycznie utworach lessopodobnych wieku czwartorzędowego (Zasoński 1981). Miąższość macierzystych utworów lessopodobnych jest zróżnicowana, rzędu kilku, kilkunastu metrów. Pozostałe utwory czwartorzędowe to gliny zwietrzelinowe, proluwia i aluwia (Świechowicz 1991, 1999). Zwietrzałe ility mioceńskie zalegają w Brzeźnicy na głębokości 4-5 m (Bębenek 2000). Głównymi procesami glebotwórczymi są: proces płowienia i odgórnego oglejenia (Zasoński 1981, Skiba 1992). Gleby płowe (*Haplic Luvisols*) i płowe opadowo-glejowe (*Stagnic Luvisols*) pokrywają około 80% zlewni Starej Rzeki. Ich właściwości fizyczne, chemiczne oraz wynikające z nich zdolności sorpcyjne i buforowe powodują, że charakteryzują się one znaczną odpornością na degradację chemiczną wynikającą z zakwaszenia lub alkalizacji (Skiba 1992, Skiba, Drewnik 1995, Skiba i in. 1995). W glebach tych wykształcił się na niewielkiej głębokości poziom *argillic* ograniczający pionową filtrację wód opadowych, sprzyjający za to spływowi śródpokrywowemu (Klimek 2000). Podobne pod względem granulometrycznym utwory: pyły, pyły piaszczyste, ility pylaste i gliny pylaste zwięzłe, występujące na SE od Krakowa badał J. Herzig (1999) i określił średnią wartość prędkości migracji jonu konserwatywnego Cl^- , która wynosiła $0,47 \text{ cm} \cdot \text{doba}^{-1}$ w glinach i $0,0112 \text{ cm} \cdot \text{doba}^{-1}$ w iłach. Pomimo tak niewielkich prędkości migracji zanieczyszczeń, przez podobne utwory występujące w zlewni Starej Rzeki, ścieki bytowo-gospodarcze szybko zanieczyszczają wody podziemne, co potwierdzają zmiany stężeń związków biogennych w wodach podziemnych.

W Brzeźnicy miąższość pyłów wynosi około 4-5 m (Bębenek 2000). Czas migracji substancji konserwatywnych przez 2-metrową warstwę utworów pylastych trwa około 5 lat (Adamczyk, Witczak 1994). Stwierdzone w niektórych studniach wysokie stężenie NH_4^+ świadczy o bliskim w czasie zanieczyszczeniu wody w studni. Być może jest to wynik złego zabezpieczenia studni przed ściekami bytowo-gospodarczymi. W czasie opadów wywołujących spływ powierzchniowy lub śródpokrywowy ścieki te przemieszczają się w obrębie poziomów genetycznych gleby powyżej poziomu Bt (*argillic*) i potem przesączają się pomiędzy kręgami do studni. Warto także zauważyć, że sam sposób składowania obornika jest różny. Niekiedy jest on ułożony na powierzchni w przyrme lub też jest gromadzony w wykopanych dołach. W przypadku, gdy w czasie kopania zagłębienia został naruszony lub usunięty poziom Bt (*argillic*), zanieczyszczenia do wód podziemnych migrują z łatwością.

9.4. Podsumowanie

Analiza stężeń związków biogennych w wodach podziemnych położonych w zlewni Starej Rzeki uwidacznia znaczący wpływ człowieka na jakość wód podziemnych. Jedynie niskie stężenie NH_4^+ najczęściej kwalifikowało wody do bardzo dobrej jakości.

Znacznie podwyższone bezwzględne ilości NO_3^- , które są końcowym stopniem utlenienia mineralnych form azotu, potwierdzają wieloletnią, silną presję człowieka na

jakość wody podziemnej. Szybki dopływ zanieczyszczeń do wód podziemnych potwierdzają silne wzrosty stężenia związków biogennych szczególnie NH_4^+ i NO_2^- .

Przestrzenna analiza częstości występowania poszczególnych klas jakości wody wykazała, że wody podziemne były najczęściej, ze względu na najwyższe stężenie związków biogennych, bardzo dobrej (NH_4^+), co najmniej dobrej (NO_2^- i PO_4^{3-}) oraz zadawalającej jakości (NO_3^-).

Duże przestrzenne zróżnicowanie (mozaikowość) klas jakości wody oraz zmiany klas jakości wody w odniesieniu do tej samej studni, potwierdzają silny punktowy wpływ człowieka na jakość wód podziemnych.

W odniesieniu do makroelementów niezwykle trudno jest oddzielić wpływ człowieka od wpływu budowy geologicznej na jakość wód podziemnych. Klasyczna interpretacja wskaźników hydrochemicznych w przypadku K^+ , jak pokazuje przykład Brzeźnicy okazuje się niezadawalająca na obszarach, w których występują solonośne formacje skalne. Także w przypadku wysokich stężeń NH_4^+ i PO_4^{3-} oddzielenie wpływu budowy geologicznej od wpływu antropogenicznego jest złożone.