

## WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNO-CHEMICZNE I JAKOŚĆ WÓD PODZIEMNYCH W REJONIE SKAWINY

*Marek Górnik, Anna Szczerbińska*

### Physicochemical properties and quality of groundwater in the Skawina area

*Abstract:* The paper presents the results of analyses of physicochemical properties of groundwater in the Skawina area. The concentration of ions was estimated by ion chromatography and the quality analysis conducted in accordance with appropriate law regulations. Water samples were collected in September 2011. Physicochemical properties were investigated in 21 wells and 9 springs. It was found out that these waters belong mainly to the four- and three-ion waters. The samples were characterized by a relatively high mineralization in most cases exceeding  $500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . In four water samples mineralization amounted to more than  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . In addition, groundwater exhibited a relatively large variation in terms of physicochemical characteristics and, in most cases, a good quality.

*Keywords:* groundwater, quality of groundwater, water pollution

*Zarys treści:* W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości fizyczno-chemicznych wód podziemnych w rejonie Skawiny. Stężenia jonów oznaczono metodą chromatografii jonowej, a ocenę jakości wód podziemnych wykonano na podstawie obowiązujących aktów prawnych. Badania przeprowadzono we wrześniu 2011 r. W sumie pobrano 30 prób wody, w tym 9 prób pochodziło ze źródeł, pozostałe natomiast ze studni gospodarskich. Stwierdzono, że wśród badanych wód przeważają wody cztero- i trzyjonowe. Badane wody charakteryzowały się znaczną mineralizacją w większości przypadków wynoszącą ponad  $500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . W czterech próbach mineralizacja była większa od  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Wody podziemne odznaczały się ponadto w większości przypadków dobrą jakością oraz znacznym zróżnicowaniem fizyczno-chemicznym.

*Słowa kluczowe:* wody podziemne, jakość wód podziemnych, zanieczyszczenie wody

## Wstęp

Właściwości fizyczno-chemiczne wód podziemnych zależą od czynników naturalnych, które pod wpływem antropopresji ulegają modyfikacji (Chelmiński 2001). W regionie Skawiny obserwuje się silną presję człowieka na środowisko przyrodnicze. Początkowo obszar ten był wyłącznie użytkowany rolniczo, z czasem jednak zaczął podlegać coraz większym wpływom rozwijającego się miejscowego przemysłu oraz aglomeracji krakowskiej. W latach 50. ubiegłego wieku na tym terenie, rozpoczęła swoją działalność Huta Aluminium Skawina. Na jej potrzeby w pobliżu wybudowano elektrownię węglową (Elektrownia Skawina), która po modernizacjach funkcjonuje do dzisiaj. Działalność obu tych zakładów wpłynęła w znacznym stopniu na środowisko przyrodnicze. Aktywność huty w latach 1954–1981 doprowadziła do zanieczyszczenia gleb oraz wód w najbliższym jej otoczeniu. Wpłynęła także niekorzystnie na zdrowie ludzi, zwierząt oraz roślin (Szalonek 1985; Dłużniakowska i in. 1981; Sobociński i in. 1985). W rejonie Skawiny badania wód podziemnych prowadzili m.in. Rybicki (1985); Rzonca, Tomaszewska (1999); Szczepański, Tomaszewska (1999); Tomaszewska (2000); Rajpolt (2010); Rajpolt, Tomaszewska (2011).

Celem niniejszej pracy jest określenie jakości wód podziemnych w rejonie Skawiny, na podstawie obowiązujących w Polsce norm (*Rozporządzenie Ministra Zdrowia 2007; Rozporządzenie Ministra Środowiska 2008*) oraz omówienie ich zróżnicowania ze względu na właściwości fizyczno-chemiczne.

## Obszar badań

Teren badań o powierzchni 84,9 km<sup>2</sup> obejmuje Skawinę, zachodnie obrzeża Krakowa oraz okoliczne miejscowości. Obszar położony jest w obrębie dwóch mezoregionów: Rowu Skawińskiego i Pogórza Wielickiego. Jedynie niewielki fragment znajduje się w mezoregionie Pomost Krakowski. Zarówno Rów Skawiński jak i Pomost Krakowski są częścią makroregionu Brama Krakowska, Pogórze Wielickie wchodzi zaś w skład Pogórza Zachodniobeskidzkiego (Kondracki 1998).

Budowa geologiczna obszaru badań jest zróżnicowana. Występują tutaj trzy jednostki strukturalne: Karpaty fliszowe, zapadlisko przedkarpackie oraz wychodnie skał monokliny śląsko-krakowskiej (Rutkowski 1992). Utwory w obrębie Karpat fliszowych to piaskowce i łupki płaszczowiny skolskiej oraz łupki, piaskowce i margle należące do płaszczowiny podśląskiej i śląskiej. W obrębie jednostki śląskiej występują ponadto odporne piaskowce warstw lgockich, godulskich i istebniańskich (Paul i in. 1996). Miąższość utworów fliszowych na granicy ich nasunięcia na utwory miocenijskie wynosi od 52 do 120 m i wzrasta w kierunku południowym do kilku tysięcy metrów (Konior 1974). W zapadlisku przedkarpackim występują

osady miocenijskie. Są to głównie ropy, ropy piaszczyste oraz mułowce z wkładkami piasku lub piaskowców. W rejonie Libertowa ropy zawierają okruchy skał fliszowych, wkładki zlepieńców, piaskowców oraz żwirów (Paul i in. 1996). Na wschód od Skawiny występują ropy z wkładkami soli kamiennej, gipsów i anhydrytów (Paul i in. 1996). Miąższość osadów miocenijskich w obrębie Bramy Krakowskiej jest niewielka. W rejonie Samborka wynosi ok. 50 m, a na granicy nasunięcia Karpat ok. 200 m (Węclawik 1991). W obrębie zapadliska przedkarpackiego, w rejonie Skawiny i Swoszowic, stwierdzono lokalne odsłonięcia powierzchniowe utworów mezozoicznych (wapieni i margli jury oraz kredy; Paul i in. 1996). Powierzchnię podczwartorzędową pokrywają czwartorzędowe osady o różnej genezie. Wśród nich są osady glacialne, fluwioglacjalne, rzeczne i eoliczne. U podnóży stoków występują utwory związane z różnym typem procesów stokowych (deluwialne, proluwialne, koluwialne). Osady rzeczne reprezentowane są przez gruboziarniste piaski i żwiry, które lokalnie są przykryte madami rzecznyymi (Węclawik 1991).

Urozmaiconą litologią i tektoniką obszaru badań jest przyczyną dużego zróżnicowania warunków hydrogeologicznych. Występują tu następujące regiony hydrogeologiczne: karpacki oraz przedkarpacki, w którego obrębie znajdują się wychodnie skał jurajskich należących do regionu śląsko-krakowskiego (Paczyński 1995). W obrębie regionu karpackiego występują dwa piętra wodonośne: kredowo-trzeciorzędowe i czwartorzędowe, w regionie podkarpackim natomiast – trzeciorzędowe oraz czwartorzędowe piętro wodonośne (Oszczypko, Paczyński 1991). Na opisywanym terenie występują również cztery użytkowe poziomy wodonośne (Chowaniec, Witek 1997). Największą powierzchnię (ok. 40 km<sup>2</sup>) zajmuje poziom w obrębie piaskowców i żwirów czwartorzędowych, który swym zasięgiem obejmuje fragment doliny Wisły i jej prawoboczny dopływ Skawinkę. Miąższość warstwy wodonośnej tego poziomu wynosi średnio 5 m. Kolejny poziom obejmuje południowe obrzeża obszaru badań. Warstwę wodonośną tworzą tu piaskowce i zlepieńce warstwy istebniańskiej dolnej o średniej miąższości 15 m. W dolinie Skawinki w rejonie Radziszowa występuje, również czwartorzędowy i kredowo-trzeciorzędowy poziom wodonośny o powierzchni 5 km<sup>2</sup> i średniej miąższości wynoszącej 2 m. Najmniejszą powierzchnię zajmuje poziom w wapieniach jurajskich, który położony jest w północno-wschodniej części obszaru badań. Miąższość warstwy wodonośnej tego poziomu to 20 m (Chowaniec, Witek 1997; Witczak i in. 1997). Zasilanie użytkowych poziomów wodonośnych odbywa się głównie przez opady atmosferyczne. Poziomy te charakteryzują się ponadto brakiem lub słabą izolacją oraz wysokim bądź średnim stopniem zagrożenia jakości, co jest wynikiem obecności licznych ognisk zanieczyszczeń oraz płytkim zaleganiem zwierciadła wód podziemnych (Chowaniec, Witek 1997).

Obszar badań położony jest w zasięgu Jednolitych Części Wód Podziemnych (JCWPd) nr 148 oraz nr 160. W obrębie JCWPd nr 148 wody piętra czwartorzędowego i neogeńskiego charakteryzują się stanem dobrym. Wody w JCWPd nr 160

odznaczają się stanem zadowalającym (w piętrze czwartorzędowym) i bardzo dobrym (w piętrze paleogeńskim) (<http://www.psh.gov.pl> – 23.01.2015).

W części południowej terenu badań, należącej do Pogórza Wielickiego, występują szerokie spłaszczone garby, których wierzchołki znajdują się na wysokości od 300 do 400 m n.p.m. Garby te są rozczłonkowane szerokimi dolinami. Północna i centralna część opisywanego obszaru znajduje się w obrębie Rowu Skawińskiego. W części centralnej występuje pas sfałdowanych utworów miocenkich (do 300 m n.p.m.), które zaliczane są do Przedgórze Karpackiego. W dolinie Wisły i w odcinku ujściowym Skawinki występują liczne starorzecza zwane wiśliskami. Największe z nich znajduje się w miejscowości Kopanka II, a jego powierzchnia wynosi około 0,03 km<sup>2</sup>. W północno-wschodniej części obszaru występują wychodnie wapieni jurajskich, które należą do mezoregionu Pomost Krakowski. Wznoszą się one ponad dno doliny na wysokość od 50 do 150 m (Starkel 1991).

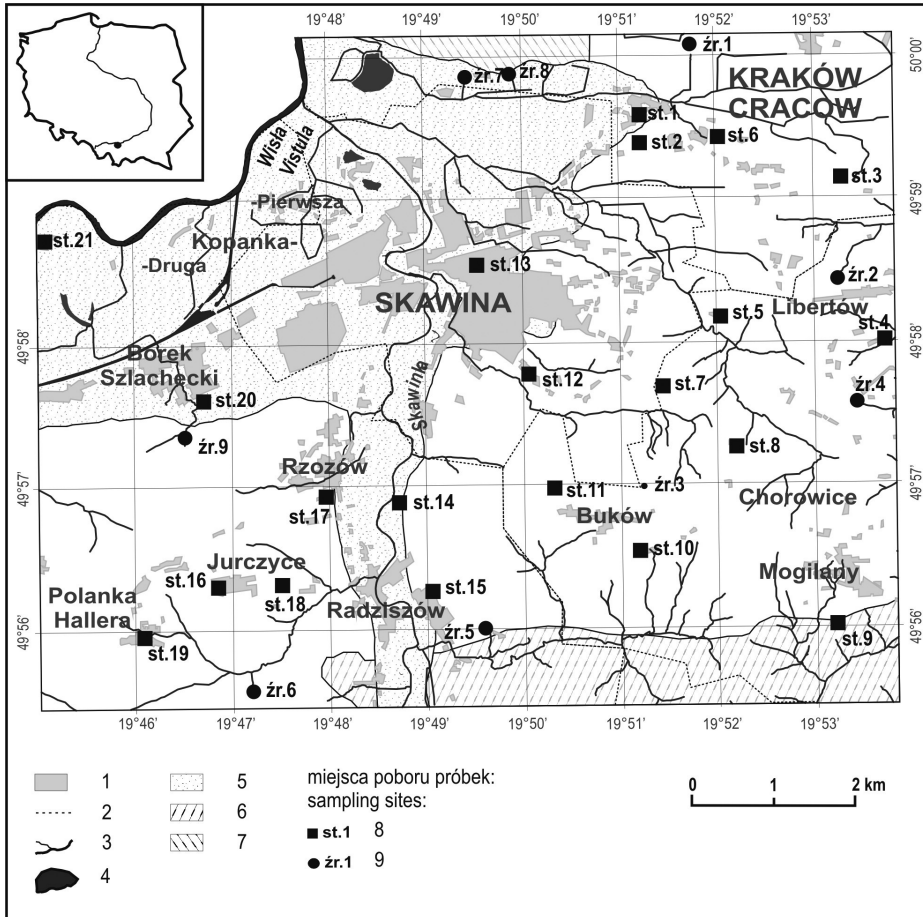
Teren badań zaliczany jest do dwóch regionów klimatycznych: Kotlin Podkarpackich i Pogórza Karpackiego. Średnia roczna temperatura powietrza wynosi od 7 do 8°C (Hess 1967), a roczne sumy opadów wahają się między 700 a 800 mm (Twardosz 2007).

## Metody badań

Prace terenowe prowadzono 5 i 12 września 2011 r., w ramach których jednorazowo pobrano próby wody do oznaczeń parametrów fizyczno-chemicznych. Miejsca poboru dobrano tak, aby równomiernie objęły cały obszar. Pobrano 30 prób wody, w tym 21 prób z użytkowanych studni gospodarskich, a 9 ze źródeł (ryc. 1). Próby wody ze wszystkich studni należały do piętra czwartorzędowego, również to piętro było drenowane przez źródła nr 2 i nr 9. Źródła nr 1, 7 i 8 zasilane są wodami piętra jurajskiego, cztery pozostałe natomiast wodami piętra neogeńsko-kredowego. Próbkę pobrano zgodnie z zaleceniami podanymi przez PIOŚ (Witczak i in. 2013).

W pobranych próbkach wody, w laboratorium hydrochemicznym Zakładu Hydrologii Instytutu Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego, zmierzono przewodność elektrolityczną właściwą, wykorzystując wielofunkcyjny przyrząd komputerowy CX-742 firmy Elmetron, wyposażony w czujnik konduktometryczny typ CD-2 firmy Hydrometr. Stężenia jonów: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup> w wodzie oznaczono metodą chromatografii jonowej z użyciem aparatury DIONEX typ ICS-2000. Mineralizację ogólną wody obliczono jako sumę wszystkich oznaczonych analitycznie składników (Macioszczyk 1987).

Na podstawie przeprowadzonych analiz dokonano podziału badanych wód według klasyfikacji Altowskiego-Szwieca (Pazdro, Kozerski 1990). Wykonano również ocenę



Ryc. 1. Obszar badań

Fig. 1. Location of the study area

Objaśnienia: 1 – obszar zabudowany, 2 – granice gmin, 3 – rzeki i kanały, 4 – zbiorniki wodne, 5 – czwartorzędowy poziom wodonośny, 6 – czwartorzędowy i kredowo-trzeciorzędowy poziom wodonośny, 7 – jurajski poziom wodonośny; punkty pomiarowe: 8 – studnie, 9 – źródła.

Explanations: 1 – built-up area, 2 – boundaries of municipalities, 3 – rivers and channels, 4 – water reservoirs, 5 – Quaternary aquifer, 6 – Quaternary and Cretaceous-Tertiary aquifer, 7 – Jurassic aquifer; sampling sites: 8 – wells, 9 – springs.

ich jakości w nawiązaniu do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobów oceny stanu wód podziemnych (*Rozporządzenie Ministra Środowiska* 2008) oraz do warunków, jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do celów gospodarczych (*Rozporządzenie Ministra Zdrowia* 2007). Skład chemiczny badanych wód przedstawiono za pomocą diagramu Pipera (Pazdro, Kozerski 1990).

Za granicę tła hydrogeochemicznego wód przyjęto wartość  $x_{sr} \pm 1,28\delta$ , co odpowiada percentylom 10 i 90 i obejmuje 80% badanej populacji (Macioszczyk, Dobrzyński 2002). Przy wyznaczaniu tła wykorzystano metodę obliczeniową i graficzną opartą na rozkładzie prawdopodobieństwa stężenia poszczególnych jonów. Przed wyznaczeniem tła sprawdzono, czy dane posiadają rozkład normalny lub log-naturalny, w tym celu posłużono się testem Shapiro-Wilka i Kołmogorowa-Smirnowa z poprawką Lillieforsa (<http://www.statsoft.pl/> – 10.11.2013). Wyznaczone tło hydrogeochemiczne porównano z tłem dla wód podziemnych Polski (*Rozporządzenie Ministra Środowiska* 2008).

## Wyniki

Mineralizacja ogólna w wodach studziennych wynosiła od 334 do 1236 mg·dm<sup>-3</sup>, w wodach źródłanych natomiast od 311 do 2641 mg·dm<sup>-3</sup> (tab. 1). Według podziału wód na podstawie ogólnej mineralizacji, większość badanych wód należy do akratopegów (16 przypadków). Wody ze źródeł nr 1 (Skotniki) i nr 4 (Gaj) oraz ze studni nr 12 (Skawina), nr 19 (Polanka Hallera) i nr 16 (Jurczyce) zaliczono do wód mineralnych. Pozostałe badane wody są wodami słodkimi (Pazdro, Kozerski 1990). Według klasyfikacji Altowskiego-Szwieca przeważały wody cztero- i trzyjonowe; najliczniejszą grupę (6 prób) stanowiły wody trzyjonowe typu Ca–HCO<sub>3</sub>–SO<sub>4</sub> (tab. 1). Wody znacznie się różnią między sobą pod względem chemizmu i zakresu stężeń poszczególnych jonów. W niektórych przypadkach różnica między najmniejszą a największą zmierzoną wartością była ponadstukrotna (np.: K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; tab. 1). Stosując diagram Pipera wydzielono dwie grupy wód o zbliżonym chemizmie, w których dominują kationy Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup>. Różniły się one od siebie procentowym udziałem milivali SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i Cl<sup>-</sup>. Pierwsza grupa (I) zawierała 26 prób wody. W drugiej grupie (II) znajdowały się wody, w których procentowy udział milivali SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i Cl<sup>-</sup> w sumie anionów był większy od 70 (ryc. 2). Wody te pobrano ze studni w Sidzinie (st. nr 2) oraz ze źródeł w Skotnikach i Gaju (źr. nr 1 i źr. nr 4). Poza wydzielonymi dwoma grupami znalazła się próba wody ze studni położonej w miejscowości Odwiśle (st. nr 21). Wody źródła w Skotnikach (źr. nr 1) wśród pobranych prób wody miały bardzo wysoką mineralizację (2641 mg·dm<sup>-3</sup>); oraz stężenie: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1320 mg·dm<sup>-3</sup>), Ca<sup>2+</sup> (574 mg·dm<sup>-3</sup>), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (492 mg·dm<sup>-3</sup>) i F<sup>-</sup> (5,75 mg·dm<sup>-3</sup>).

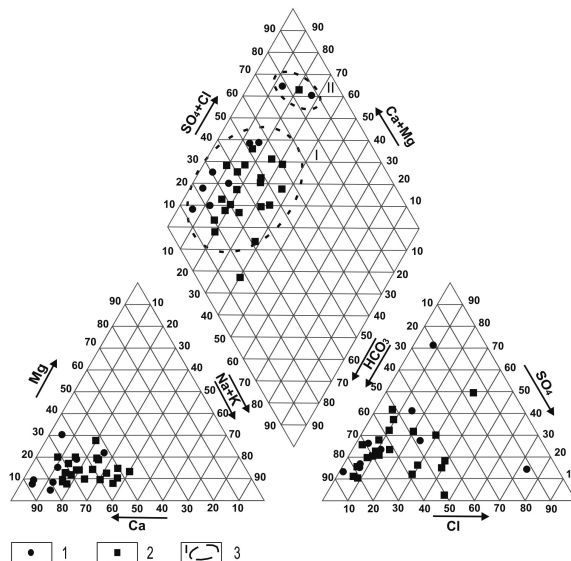
Tab. 1. Zestawienie wartości cech fizyczno-chemicznych badanych wód  
 Table 1. Physicochemical properties of the investigated water samples

Numer próbki Sample number	Miejscowość Locality	SEC	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	F	Br	Suma jonów	Typ wody wg klasyfikacji Altowskiego-Szwieca Type of water according to Altowski-Szwiec
		μS·dm <sup>-3</sup>	[mg·dm <sup>-3</sup> ]															
st. 1	Sidzina	670	101	8,8	34,1	12,8	0,03	<0,05	306	72,3	31,9	3,00	<0,025	<0,01	0,24	<0,05	570	Ca-Na-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
st. 2	Sidzina	638	69	22,1	28,4	2,5	0,07	<0,05	68	162,8	86,9	<0,025	<0,025	<0,01	0,24	<0,05	440	Ca-Mg-SO <sub>4</sub> -Cl
st. 3	Sołówki	425	44	8,2	20,7	23,5	0,02	<0,05	120	66,4	12,1	39,16	<0,025	0,27	0,12	<0,05	334	Ca-Na-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
st. 4	Psie Pole	681	77	9,3	35,1	47,7	0,04	<0,05	286	75,8	19,8	36,21	0,85	0,20	0,23	<0,05	588	HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Ca-Na
st. 5	Brzyczyna	960	142	27,2	37,2	1,6	0,05	<0,05	366	86,9	115,5	2,51	<0,025	<0,01	0,32	<0,05	779	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -Cl
st. 6	Sidzina	458	53	5,1	18,7	20,9	0,02	0,07	95	56,1	41,1	54,45	0,35	<0,01	0,13	<0,05	344	Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Cl-NO <sub>3</sub>
st. 7	Korabniki-Górne	813	128	14,2	27,1	1,8	<0,025	<0,05	229	114,9	57,3	101,45	<0,025	0,15	0,19	<0,05	674	Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
st. 8	Chorowice	494	86	6,6	18,5	0,8	<0,025	0,07	279	46,3	11,2	0,74	<0,025	0,15	0,29	<0,05	450	HCO <sub>3</sub> -Ca
st. 9	Podewsie	854	150	9,2	42,6	1,6	0,05	0,12	445	96,0	24,9	19,47	<0,025	<0,01	0,27	<0,05	789	Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
st. 10	Kulerzów	950	149	19,8	38,0	27,3	0,04	0,13	503	115,4	38,9	2,76	<0,025	<0,01	0,31	<0,05	894	HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Ca
st. 11	Buków	662	105	13,2	29,5	2,7	0,04	0,08	398	35,9	27,5	<0,025	<0,025	<0,01	0,46	<0,05	612	HCO <sub>3</sub> -Ca
st. 12	Skawina	1214	199	30,8	41,8	1,9	0,06	<0,05	500	82,1	147,0	29,66	<0,025	<0,01	0,29	<0,05	1033	Ca-HCO <sub>3</sub> -Cl
st. 13	Skawina	1164	133	10,7	83,0	24,9	0,09	<0,05	265	65,8	145,2	132,45	<0,025	1,4	0,20	<0,05	862	Ca-Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
st. 14	Kamienna	913	154	16,4	36,3	12,8	0,10	<0,05	427	141,2	35,5	18,86	<0,025	<0,01	0,56	<0,05	843	Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
st. 15	Radziszów	761	138	11,4	26,8	2,8	0,04	0,09	427	121,4	11,5	<0,025	<0,025	<0,01	0,26	<0,05	739	HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Ca
st. 16	Jurczyce	1535	185	36,5	89,5	4,9	0,05	0,15	525	20,4	281,8	2,42	<0,025	<0,01	0,21	<0,05	1146	Ca-Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
st. 17	Rzozów	642	103	18,1	13,2	1,2	0,03	<0,05	283	90,4	34,2	0,95	0,20	<0,01	0,38	<0,05	545	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
st. 18	Jurczyce	1197	148	31,1	73,9	2,4	0,06	<0,05	320	113,6	166,0	92,33	<0,025	<0,01	<0,025	<0,05	947	Ca-Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
st. 19	Polanka Hallera	1358	174	24,1	34,2	131,4	0,07	0,15	560	250,6	60,7	<0,025	<0,025	<0,01	0,40	<0,05	1236	HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Ca-K
st. 20	Borek Szlachecki	229	27	3,9	6,7	9,8	0,03	<0,05	67	43,3	5,2	13,16	<0,025	<0,01	0,06	<0,05	176	Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
st. 21	Odwiśle	551	54	9,8	14,5	66,3	0,08	<0,05	252	28,5	9,6	46,67	<0,025	<0,01	0,18	<0,05	482	HCO <sub>3</sub> -Ca-K
źr. 1	Skotniki	2530	574	37,2	77,5	30,9	0,12	<0,05	493	1320,3	95,0	8,51	<0,025	<0,01	5,75	<0,05	2641	Ca-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>
źr. 2	Knapówka	450	63	11,2	14,8	1,0	0,03	0,07	128	59,9	38,2	18,05	<0,025	<0,01	0,31	<0,05	334	Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Cl
źr. 3	Podbuków	702	134	6,4	20,8	3,5	<0,025	0,07	323	91,4	25,3	14,98	<0,025	0,16	0,57	<0,05	620	Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
źr. 4	Gaj	1715	176	46,0	100,7	3,5	0,05	0,14	129	115,9	447,7	20,03	<0,025	<0,01	<0,025	<0,05	1040	Cl-Ca-Na-Mg
źr. 5	Łuża	409	56	10,0	15,2	1,0	0,02	0,07	106	78,1	20,6	24,42	<0,025	<0,01	0,15	<0,05	311	Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
źr. 6	Zawodzie	626	97	27,1	7,2	0,8	0,03	0,07	391	47,1	6,1	<0,025	<0,025	<0,01	0,27	<0,05	577	HCO <sub>3</sub> -Ca-Mg
źr. 7	Pod Lasem	636	130	7,1	6,3	1,0	0,03	<0,05	310	92,4	11,7	8,76	0,08	<0,01	0,13	<0,05	567	Ca-HCO <sub>3</sub>
źr. 8	Pod Lasem	666	137	9,1	6,0	2,0	0,28	<0,05	368	67,4	13,9	10,46	0,10	0,46	0,10	<0,05	614	Ca-HCO <sub>3</sub>
źr. 9	Borek Szlachecki	475	80	10,7	12,5	2,7	0,03	0,08	260	39,4	12,9	1,74	<0,025	0,16	0,30	<0,05	420	HCO <sub>3</sub> -Ca

Objaśnienia: st. – studnia, źr. – źródło.

Explanation: st. – well, źr. – spring.





Ryc. 2. Skład chemiczny wód podziemnych w okolicy Skawiny przedstawiony na diagramie Piper'a

Fig. 2. Piper diagram for investigated groundwater in the Skawina area

Objaśnienia: 1 – źródła, 2 – studnie, 3 – wydzielone grupy.

Explanations: 1 – springs, 2 – wells, 3 – distinguished groups.

## Dyskusja

Na podstawie porównania wyników klasyfikacji badanych wód z regionami hydrogeologicznymi stwierdzono, że jedynie w przypadku regionu śląsko-krakowskiego (poziom wód jurajskich) wody charakteryzowały się podobnym typem hydrochemicznym  $\text{Ca-HCO}_3$  (źr. nr 7 i źr. nr 8). Wody źródła w Skotnikach (źr. nr 1) odznaczały się ponadto znaczącym udziałem jonu siarczanowego ( $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$ ). Na pozostałym obszarze typy hydrochemiczne wód były bardzo zróżnicowane i nie stwierdzono zależności między warunkami hydrogeologicznymi a typem chemicznym. Należy jednak pamiętać, że niewielka ilość pobranych prób nie jest reprezentatywna dla całego piętra wodonośnego, tym bardziej że na cechy hydrochemiczne wody w studni ma wpływ jej najbliższe otoczenie, na przykład obecność składowisk, nieszczelnych szamb czy dzikich wysypisk śmieci.



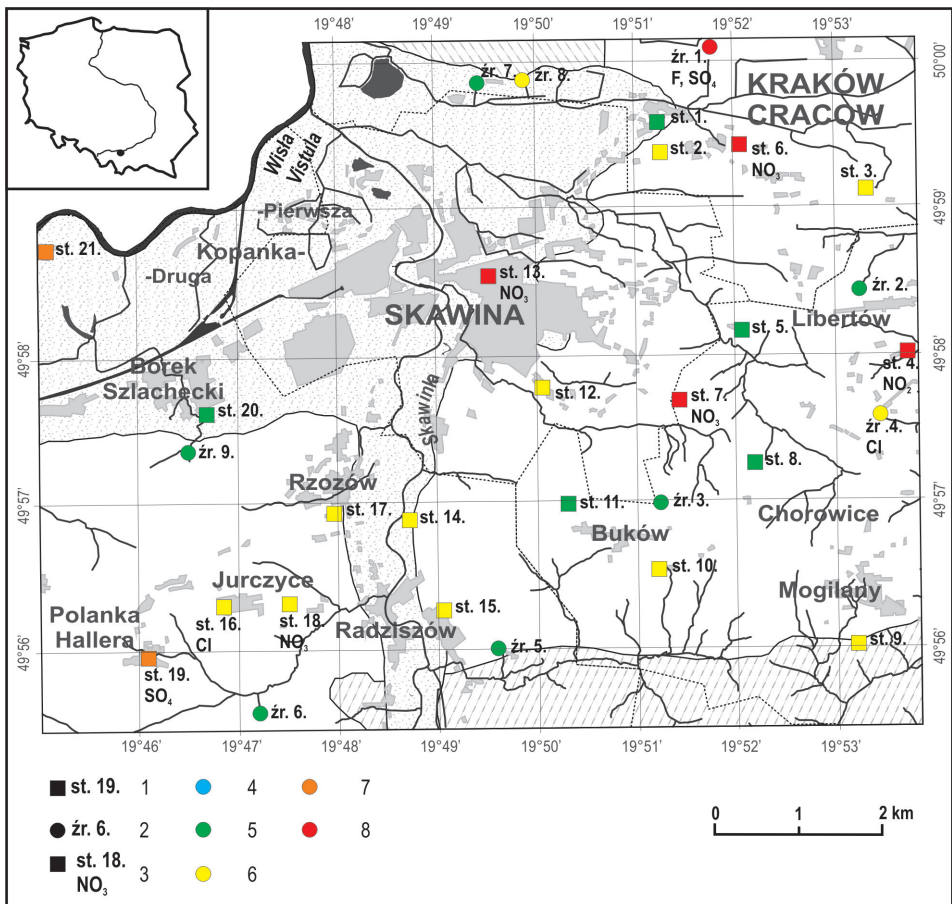
Ze względu na duże zróżnicowanie składu chemicznego badanych wód zakres wyznaczonego tła charakteryzował się dużym rozstępem (tab. 2). Dla jonu wodorowęglanowego dolna granica tła wynosiła 106,0, górna zaś 500,2 mg·dm<sup>-3</sup>. Porównanie zakresów tła określonego metodą percentyli z przedstawionymi w rozporządzeniu Ministra Środowiska (tab. 2; *Rozporządzenie Ministra Środowiska* 2008) wskazuje, że dla jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i K<sup>+</sup>, górne wartości graniczne tła są znacznie większe od przedstawionych w rozporządzeniu. W przypadku azotanów granica ta jest prawie dziesięciokrotnie większa od wartości granicznej podanej w rozporządzeniu.

Wysoka mineralizacja wody w źródle w Skotnikach (źr. nr 1) wskazuje, że są to wody głębokiego krążenia. Wody te charakteryzują się dużym stężeniem siarcza-

Tab. 2. Wartości tła hydrogeochemicznego wód podziemnych określonego metodą percentyli 10 i 90% w rejonie Skawiny w odniesieniu do wartości tła podanego w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r.

Table 2. Comparison of the hydrogeochemical background determined by the method of percentiles 10 and 90% for the Skawina are with the background of the ordinance of the Minister of the Environment from 23 July 2008

Wskaźnik fizyczno-chemiczny Physico-chemical indicator	Jednostka Unit	Tło hydrogeochemiczne – Rozporządzenie Ministra Środowiska The background – Ordinance of the Minister of the Environment	Percentyl 10 i 90% Percentile 10 and 90%
SEC	μS·dm <sup>-3</sup>	200–700	427–1344
Jon amonowy	mgNH <sub>4</sub> ·dm <sup>-3</sup>	0–1	0,02–0,09
Azotany	mgNO <sub>3</sub> ·dm <sup>-3</sup>	0–5	0,00–54,45
Azotyny	mgNO <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	0–0,03	0,00–0,10
Chlorki	mgCl·dm <sup>-3</sup>	2–60	11,23–146,95
Fluorki	mgF·dm <sup>-3</sup>	0,05–0,5	0,10–0,46
Fosforany	mgPO <sub>4</sub> ·dm <sup>-3</sup>	0,01–1,0	0,01–0,20
Magnez	mgMg·dm <sup>-3</sup>	0,5–30	6,62–31,13
Potas	mgK·dm <sup>-3</sup>	0,5–10	0,96–30,85
Siarczany	mgSO <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	5–60	39,39–162,76
Sód	mgNa·dm <sup>-3</sup>	1–60	7,19–77,47
Wapń	mgCa·dm <sup>-3</sup>	2–200	54,16–176,23
Wodorowęglany	mgHCO <sub>3</sub> ·dm <sup>-3</sup>	60–360	106,02–500,24



Ryc. 3. Klasyfikacja jakości wód podziemnych (I–V, *Rozporządzenie Ministra Środowiska* 2008)  
 Fig. 3. Classification of groundwater quality (I–V, *Ordinance of the Minister of the Environment* 2008)

Objaśnienia: 1 – studnia, 2 – źródło, 3 – jony, których stężenie przekroczyło dopuszczalną wartość w wodach przeznaczonych do picia, 4 – klasa I (wody bardzo dobre), 5 – klasa II (wody dobre), 6 – klasa III (wody zadowalające), 7 – klasa IV (wody niezadowalające), 8 – klasa V (wody złe).

Explanations: 1 – well, 2 – spring, 3 – ions whose concentration exceeded the permissible values in drinking water, 4 – I class (very good water), 5 – II class (good water), 6 – III class (acceptable water), 7 – IV class (unacceptable water), 8 – V class (poor water).

nów, które mogą pochodzić z ługowania gipsów. W wodzie źródłanej stwierdzono również wysokie stężenie jonów wapnia i wodorowęglanów. Woda ze źródła nr 1 charakteryzuje się ponadto znaczną zawartością jonu fluoru, co jest prawdopodobnie uwarunkowane naturalnymi czynnikami. Wpływ wody następuje na kontakcie wapieni jurajskich i utworów miocenijskich, w miejscu, gdzie przypuszczalnie znajduje się uskoki tektoniczny (Rutkowski 1992). Pozostałe próby wody odznaczały się niskimi stężeniami  $F^-$ .

W niektórych badanych wodach stwierdzono bardzo wysokie stężenie azotanów. W wodach pobranych ze studni nr 13 (Skawina) zawartość azotanów w wodzie przekraczała prawie trzykrotnie dopuszczalną wartość dla wód przeznaczonych do picia, która wynosi  $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (*Rozporządzenie Ministra Zdrowia* 2007). Obecność azotanów w większości pobranych prób wskazuje na zanieczyszczenie wód podziemnych odpadami bytowymi lub sztucznymi nawozami. Dodatkowo w 27 próbach wody stwierdzono jon amonowy, którego obecność świadczy o występowaniu ognisk zanieczyszczeń o charakterze lokalnym. Woda ze studni nr 13, która położona była w gęsto zabudowanym obszarze, odznaczała się również największym stężeniem fosforanów ( $1,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Zanieczyszczenie biogenami wód podziemnych na badanym terenie występowało już w 1985 r. (Rybicki 1985). Na północny-zachód od Skawiny we wsi Kopanka również stwierdzono podwyższone stężenia  $\text{NO}_2^-$  oraz  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  w wodach pobranych ze studni (Rzonca, Tomaszewska 1999).

Wody (poza siedmioma próbami) charakteryzowały się ogólnie dobrą jakością (klasa II i III; *Rozporządzenie Ministra Środowiska* 2008) (ryc. 3). W niektórych wodach studziennych przekroczone zostały dopuszczalne stężenia  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  wyznaczone dla wód przeznaczonych do picia. W wodach źródłanych zanotowano przekroczenie dopuszczalnych stężeń  $\text{Cl}^-$  w źródle w Gaju (źr. nr 4), stężeń  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $F^-$  w źródle w Skotnikach (źr. nr 1; *Rozporządzenie Ministra Zdrowia* 2007). Stan zbadanych wód w piętrze wód jurajskich (poza jednym źródłem) i w piętrze paleogeńsko-kredowym odpowiada jakości wód w JCWPd nr 148 i nr 160. W piętrze czwartorzędowym jakość badanych wód jest zróżnicowana, co wynika z ze słabej izolacji tego piętra i dopływu zanieczyszczeń.

## Podsumowanie

Przeprowadzone pomiary wykazały, że wody podziemne w rejonie Skawiny charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami fizyczno-chemicznymi. Przeważały wody cztero- i trzyjonowe. W badanych wodach podziemnych na ogół występowały niskie stężenia fluoru mimo dużej emisji pyłów i gazów fluoronośnych przez dawną Hutę Aluminium Skawina w latach 1954–1981. W niektórych wodach pobranych ze studni stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej zawartości azotanów i azotynów

dla wód przeznaczonych do picia, co świadczy o ich zanieczyszczeniu przez biogeny pochodzące z nawożenia pól oraz z przeciekania ścieków ze źle zabezpieczonych przydomowych szamb. W większości przypadków, pod względem analizowanych jonów, wody odznaczały się dobrą jakością.

## Literatura

- Chełmicki W., 2001, *Woda. Zasoby, degradacja i ochrona*, PWN, Warszawa, 29–33.
- Chowaniec J., 1991, *Region karpacki*, [w:] J. Malinowski (red.), *Budowa geologiczna Polski*, 7, Hydrogeologia, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 204–215.
- Chowaniec J., Witek K., 1997, *Mapa hydrogeologiczna Polski w skali 1:50 000, ark. Myślenice (1996), wraz z komentarzem*, PIG, Warszawa.
- Dłużniakowska K., Krzyżewski Z., Wojtowicz B., 1981, *Stopień narażenia mieszkańców Krakowa na działanie fluoru oraz dalsze losy fluoru w organizmie*, Folia Medica Cracoviensia, 23, 329–342.
- Hess M., 1965, *Piętra klimatyczne w Polskich Karpatach Zachodnich*, Zeszyty Naukowe UJ, Prace Geograficzne, 11, 207–208.
- Hess M., 1967, *Klimat terytorium Krakowa*, Folia Geographica, Series Geographica-Physica, 1, 35–95.
- Konior K., 1974, *Budowa geologiczna „wypiętrzania reszotarskiego” w świetle najnowszych danych wiertniczych i geofizycznych*, Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego, 4, 321–375.
- Kondracki J., 1998, *Geografia regionalna Polski*, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa.
- Macioszczyk A., 1987, *Hydrogeochemia*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002, *Hydrogeochemia strefy aktywnej wód podziemnych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 110–376.
- Oszczypko N., Paczyński B., 1991, *Region przedkarpacki*, [w:] J. Malinowski (red.), *Budowa geologiczna Polski*, 7, Hydrogeologia, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 204–215.
- Paczyński B. (red.), 1995, *Atlas hydrogeologiczny Polski 1:500 000, cz. II – Zasoby, jakość i ochrona zwykłych wód podziemnych*, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Państwowa Służba Hydrogeologiczna, <http://www.psh.gov.pl/> (23.01.2015).
- Paul Z., Rączkowski W., Ryłko W., Wójcik A., 1996, *Objaśnienie do szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50 000, ark. Myślenice (1996)*, PIG, Warszawa, 9–43.
- Pazdro Z., Kozerski B., 1990, *Hydrogeologia ogólna*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Rajpolt B., 2010, *Fluorine Pollution of Underground Waters in the Area of the Repository of the Former Aluminium Metallurgy Plant in Skawina*, Geomatics and Environmental Engineering, 4, 1, 69–80.
- Rajpolt B., Tomaszewska B., 2011, *Zanieczyszczenie środowiska gruntowo-wodnego fluorem na przykładzie Huty Aluminium w Skawinie*, Studia Rozprawy Monograficzne, 172, Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.

- Rozporządzenie Ministra Środowiska*, 2008, *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobów oceny stanu wód podziemnych*, Dz. U. 2008, nr 143, poz. 896.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia*, 2007, *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*, Dz. U. 2007, nr 61, poz. 417.
- Rutkowski J., 1992, *Szczegółowa mapa geologiczna Polski w skali 1:50 000, ark. Kraków (973), wraz z komentarzem*, PIG, Warszawa.
- Rybicki S.A., 1985, *Zawartość fluoru i innych składników w wodach podziemnych i powierzchniowych w rejonie Skawiny*, Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej, Sesja Naukowa, 13, 31–39.
- Rzonca B., Tomaszewska B., 1999, *Wpływ składowiska odpadów Elektrowni „Skawina” na jakość wód podziemnych w rejonie wsi Kopanka*, Inżynieria Środowiska, 4, 1, 198–204.
- Sobociński R., Ewy R., Ewy Z., 1985, *Dziesięcioletnie badania nad występowaniem fluorozu u bydła na terenach przemysłowych przed i po zamknięciu źródła emisji fluoru*, Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Krakowie, Sesja Naukowa, 13, 149–151.
- Starkel L., 1991, *Rzeźba terenu*, [w:] I. Dynowska, M. Maciejewski (red.), *Dorzecze górnej Wisły*, t. 1, PWN, Warszawa–Kraków, 42–54.
- Szalonek J., 1985, *Związki fluoru w rejonie dużych źródeł emisji oraz możliwości biologicznej aktywizacji rejonów skażonych*, Prace i Studia Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, 26, 9–119.
- Szczepański A., Tomaszewska B., 1999, *Hydrogeochemiczny stan środowiska gruntowowodnego w rejonie Skawiny*, Współczesne Problemy Hydrogeologii, 9, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Tomaszewska B., 2000, *Monitoring środowiska wodno-gruntowego w rejonie Skawiny*, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 16(2), 125–133.
- Twardosz R., 2007, *Opady atmosferyczne*, [w:] D. Matuszko (red.), *Klimat Krakowa w XX wieku*, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej UJ, Kraków, 127–137.
- Węclawik S., 1991, *Budowa geologiczna*, [w:] I. Dynowska, M. Maciejewski (red.), *Dorzecze górnej Wisły*, t. 1, PWN, Warszawa–Kraków, 30–41.
- Witczak S., Kania J., Kmiecik E., 2013, *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczenia wód podziemnych i metody ich oznaczania*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- Witczak S., Haładus A., Duda R., 1997, *Mapa hydrogeologiczna Polski skali 1:50 000, ark. Kraków (973), wraz z komentarzem*, PIG, Warszawa.
- <http://www.statsoft.pl> (10.11.2013).

Marek Górnik  
Uniwersytet Jagielloński  
Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej  
ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków  
e-mail: marek.gornik@uj.edu.pl

Anna Szczerbińska  
Uniwersytet Jagielloński  
Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej  
ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków  
e-mail: a.banas@uj.edu.pl

