

GEOLOGOS Monographiae 1

(2005)



Marcin Siepak

Arsen, antymon i selen w wodach podziemnych doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem Arsenic, antimony and selenium occurred in ground water of the Warta River valley between Poznań and Śrem

Bogucki Wydawnictwo Naukowe

Redakcja (Editorial Board)

Redaktor naczelny (Chief Editor): Prof. Jerzy Głazek

Sekretarz redakcji (Editor): Dr Joanna Jaworska

Rada redakcyjna (Advisory Editors)

Dr E. Wayne Bamber (Calgary, CND), Prof. Pavel Bosak (Praha, CZ), Prof. Jerzy Fedorowski (Poznań, PL), Prof. Łukasz Karwowski (Sosnowiec, PL) Prof. Ryszard Kryza (Wrocław, PL), <u>Prof. Jerzy Liszkowski (Poznań, PL)</u> Prof. Stanisław Lorenc (Poznań, PL), Prof. Ryszard Marcinowski (Warszawa, PL) Prof. Andrzej Muszyński (Poznań, PL), Prof. Jorg F. Negendank (Potsdam, D) Prof. Anto Raukas (Tallin, EW), Prof. Wojciech Stankowski (Poznań, PL) Prof. Karl Stattegger (Kiel, D), Prof. Andrzej Żelaźniewicz (Wrocław, PL)

Adres redakcji (Editorial office)

Instytut Geologii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza ul. Maków Polnych 16 61-606 Poznań tel. +48 61 8296000 fax +48 61 8296001

Recenzent tomu: Prof. dr hab. Józef Górski, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

© Copyright by Institute of Geology of the Adam Mickiewicz University, Poznań 2005

> PL ISSN 1426-8981 ISBN 83-89290-97-9

Bogucki Wydawnictwo Naukowe, ul. Górna Wilda 90, 61-576 Poznań, tel. +48 61 8336580 e-mail: bogucki@bogucki.com.pl www.bogucki.com.pl

Fotografia na okładce: Jan Przybyłek

Druk: Unidruk Sp.j., ul. Przemysłowa 13, 62-030 Luboń

Printed in Poland 2005



GEOLOGOS Monographiae 1

Marcin Siepak

Arsen, antymon i selen w wodach podziemnych doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem

Arsenic, antimony and selenium occurred in ground water of the Warta River valley between Poznań and Śrem ABSTRACT. Marcin Siepak, Arsen, antymon i selen w wodach podziemnych doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem. Arsenic, antimony and selenium occurred in ground water of the Warta River valley between Poznań and Śrem, Poznań 2005. Bogucki Wydawnictwo Naukowe. Seria Geologos nr 7(2005) Monographiae 1, pp 172s, figs 55, tables 36, ISBN 83-89290-97-9. Polish text with a summary in English.

Niniejsza praca stanowi przykład pracy eksperymentalnej zrealizowanej w latach 2001–2003 na wybranych ujęciach wód podziemnych, zbiornikach wód powierzchniowych oraz osadach stanowiących warstwy wodonośne w dolinie rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem. W pracy omówiono kształtowanie się ogólnej zawartości As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w wodach podziemnych badanego odcinka doliny Warty. Dokonano również charakterystyki ogólnej zawartości jak i ich nieorganicznych form specjacyjnych na tle warunków krążenia wód podziemnych i analizy migracji mikroskładników w porowym środowisku hydrogeologicznym.

Przeprowadzone badania stanowią pierwsze tak kompleksowo i przestrzennie wykonane i hydrogeologicznie zinterpretowane badania mikroskładników, występujących na poziomie śladowym w skałach osadowych, wodach powierzchniowych i podziemnych doliny Warty. Na podstawie uzyskanych wyników badań wykazano, że oznaczenia ogólnej zawartości As, Sb i Se oraz ich form specjacyjnych mogą być przydatne w monitoringu jakości wód podziemnych szczególnie w rejonach antropopresji hydrodynamicznej, wywołanej w dolinach rzecznych. Wskazano, że analiza specjacyjna mikroskładników znacznie poszerza możliwości interpretacyjne w zakresie określenia genezy zanieczyszczeń wód podziemnych.

Słowa kluczowe: arsen, antymon, selen, wody podziemne, dolina rzeki Warty, migracja, analiza specjacyjna

Presented study is the example of an experimental work carried in years 2001–2003 in the area of chosen wellfields, surface water reservoirs and in the water-bearing sediments of the Warta River valley between Poznań and Śrem. The formation of total As, Sb and Se contents and their inorganic species in ground water of the investigated part of the Warta valley was particularly emphasized. Besides, total contents and concentrations of the inorganic species were presented against the background of ground water circulation conditions and the analysis of microelements migration in the porous hydrogeological environment.

Presented research is the first so complex spatially performed and hydrogeologically interpreted investigation of microelements, occurred at the trace level in sedimentary rocks, surface and ground water of the Warta River valley. Based on the obtained results it was shown that determinations of total arsenic, antimony and selenium contents and their speciation forms can be applied to ground water quality monitoring, especially in the regions of hydrodynamic anthropopressure induced in river valleys. Moreover, it was proved that speciation analyses of microelements widen interpretation possibilities concerned origin of ground water pollution.

Key words: arsenic, antimony, selenium, ground water, Warta River valley, migration, speciation analysis

Dr Marcin Siepak, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych, Zakład Hydrogeologii i Ochrony Wód, ul. Maków Polnych 16, 61-686 Poznań, Poland; e-mail: siep@amu.edu.pl

Autor jest stypendystą Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (FNP)

Wydano ze środków finansowych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Spis treści

	Wstęp	. 5
Cz	ęść ogólna	. 9
1.	 Arsen, antymon i selen w wybranych elementach środowiska 1.1. Występowanie i zawartości arsenu	. 9 . 9 . 9 10 13 13 13 15 15 16
2.	Charakterystyka doliny rzeki Warty.2.1. Położenie fizycznogeograficzne obszaru badań.2.2. Rzeźba powierzchni terenu.2.3. Wybrane elementy klimatu wpływające na bilans wodny.2.4. Rzeka Warta i jej dopływy w Pradolinie Warszawsko-Berlińskiej.2.5. Obiekty badań w dolinie rzeki Warty.	18 18 18 21 24 26
3.	Zarys budowy geologicznej doliny rzeki Warty	29
4.	 Charakterystyka hydrogeologiczna rejonów badań	34 34 36 37 39
5.	Ogniska zanieczyszczeń wód podziemnych	41
6.	Absorpcyjna spektrometria atomowa z techniką generowania wodorków w badaniach środowiska hydrogeologicznego	45
7.	Specjacja i analiza specjacyjna	49

Cze	ęść metodyczna	53
8.	 Metodyka badań	53 53 53 53
	oznaczeń arsenu, antymonu i selenu	56 57 59 60 60 61
Wy	niki i dyskusja	63
9.	Wyniki badań geochemicznych skał osadowych pobranych z wierceńw dolinie rzeki Warty9.1. Pełny profil osadów czwartorzędowych w Krajkowie9.2. Górna część profilu osadów czwartorzędowych w Luboniu	63 64 71
10.	Ogólna zawartość arsenu, antymonu i selenu oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w wodach powierzchniowych	77
11.	Kształtowanie się ogólnej zawartości arsenu, antymonu i selenu oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w wodach podziemnych doliny rzeki Warty w warunkach zróżnicowanej presji antropogenicznej	87
	aglomeracji miejsko-przemysłowej	89 .02
	 11.3. Infiltracyjne ujęcie wód podziemnych "Mosina–Krajkowo" – dwuwarstwowy system wodonośny 1 11.4. Infiltracyjne ujęcie wód podziemnych "Przywale" – jednowarstwowy system wodonośny w zasięgu wpływu miasta Śrem	12 26
12.	Wnioski	30
13.	Arsenic, antimony and selenium occurred in ground water of the Warta River valley between Poznań and Śrem (Summary) . 1	32
	Literatura	39
	Aneks	55

Wstęp

Arsen, antymon i selen to pierwiastki śladowe występujące w środowisku przyrodniczym, w tym także w środowisku hydrogeologicznym. Należą one do pierwiastków o złożonych właściwościach chemicznych i cieszą się obecnie zainteresowaniem naukowców z racji ich cech przydatnych do diagnozowania stanu środowiska gruntowo-wodnego. Oznaczanie mikroskładników na poziomie śladowym nabiera obecnie coraz większego znaczenia nie tylko w badaniach wód powierzchniowych, ale także wód podziemnych. Związane jest to w dużej mierze z rozwojem metod analitycznych pozwalających na oznaczanie ogólnej zawartości oraz form specjacyjnych mikroskładników.

Oznaczenia całkowitej zawartości arsenu, antymonu i selenu w próbkach wód podziemnych mogą informować o naturalnych stężeniach pierwiastków, wynikających z otoczenia geochemicznego (tło hydrogeochemiczne) bądź też odzwierciedlać wpływ presji antropogenicznej. Ogólna zawartość danego pierwiastka nie wskazuje na procesy, w jakich on uczestniczy w środowisku, a co za tym idzie – nie informuje o migracji, biodostępności czy kumulacji oraz o jego rzeczywistej toksyczności. Istotnego znaczenia nabiera tu wyodrębnienie form pierwiastków występujących w próbkach wód podziemnych (specjacja) jako zdefiniowanych związków chemicznych (specjacja indywidualna) bądź jako grup związków (np. specjacja operacyjna), co jest możliwe w ramach tzw. analizy specjacyjnej. Oznaczenia takie rozszerzają wiedzę o zachowaniu i roli mikroskładników w środowisku, a w badaniach hydrogeologicznych mogą stanowić punkt odniesienia w analizie migracji zanieczyszczeń oraz być pomocne w identyfikacji warunków krążenia wód podziemnych, a także informować o nasilaniu się procesów antropogenicznych.

Oznaczenia mikroskładników w wodach podziemnych na poziomie śladowym w połączeniu z analizą specjacyjną stanowią o nowości zastosowań w hydrogeologii. Wykorzystanie absorpcyjnej spektrometrii atomowej, połączonej z techniką generowania wodorków, jest znacznym postępem w dziedzinie analityki próbek wód podziemnych i skał, w których wody występują. Technika generowania wodorków pozwala na wyizolowanie oznaczanego pierwiastka od matrycy środowiskowej, często złożonej i interferującej. Przez proste procedury operacyjne pozwala na grupowe oznaczenia specjacyjne, możliwe do zastosowania w analizach rutynowych. O wyborze absorpcyjnej spektrometrii atomowej jako metody oznaczeń arsenu, antymonu i selenu zadecydowała dostępność tej metody oraz łatwość optymalizacji i opracowania aplikacji. Metoda ta umożliwia oznaczanie nie tylko całkowitej zawartości pierwiastków, ale także ich form specjacyjnych.

W niniejszej pracy podjęto próbę połączenia umiejętności opanowania warsztatu badawczego w dziedzinie wyżej przedstawionej z analizą i interpretacją uzyskanych wyników w kontekście procesów zachodzących w środowisku hydrogeologicznym. Podejście takie pozwala najlepiej kontrolować poprawność pobierania próbek, minimalizować błędy podczas wykonywania analiz chemicznych, a następnie unikać błędów interpretacyjnych, związanych z przecenianiem bądź niedoszacowaniem możliwości danej metody analitycznej. Uzyskane wyniki analiz chemicznych mogą być wówczas z większą wiarygodnością przyjmowane przy interpretacji czasowo-przestrzennej stanu środowiska hydrogeologicznego. Równolegle wiedza o warunkach krążenia wód podziemnych pozwala na lepszą interpretację uzyskanych wyników badań hydrogeochemicznych i wyciągnięcie właściwych wniosków.

Cel pracy i zadania badawcze

Głównym celem niniejszej pracy jest próba wykorzystania wyników oznaczeń ogólnej zawartości arsenu, antymonu i selenu oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych do badań monitoringowych środowiska hydrogeologicznego doliny rzecznej w warunkach naturalnego krążenia wód oraz wymuszonych eksploatacją ujęć wód podziemnych.

Do realizacji tego celu przyjęto następujące zadania badawcze:

- oznaczenie tych zawartości arsenu, antymonu i selenu w środowisku skalnym, które mogą być najłatwiej wymywane do wód podziemnych, w celu wskazania ich genezy – antropogeniczne czy geogeniczne;
- ustalenie stężeń ogólnej zawartości arsenu, antymonu i selenu oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w wodach powierzchniowych dla wykorzystania wyników tych badań przy ocenie udziału wód rzecznych w zasilaniu ujęć wód podziemnych, a w przypadku starorzeczy stwierdzenie zakresu presji antopogenicznej na wody stojące okresowo zalewane wodami rzeki Warty;
- identyfikacja dróg przemieszczania się mikroskładników w warstwach wodonośnych w warunkach antropopresji hydrodynamicznej wywołanej eksploatacją ujęć wód podziemnych;
- ocena wpływu infiltracji wód rzeki Warty na zawartość mikroskładników w wodach podziemnych ujmowanych przez bariery studni ujęć brzegowych;
- ocena wpływu kanałów przecinających obszar Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej w strefie leja depresji ujęcia "Mosina–Krajkowo" na zawartość mikroskładników w wodach podziemnych;
- wykorzystanie ogólnej zawartości mikroskładników oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych do badań monitoringowych środowiska hydrogeologicznego w rejonie stwierdzonej wysokiej presji antropogenicznej (teren i otoczenie Zakładów Chemicznych w Luboniu).

W schemacie podanym na rysunku 1 przedstawiono elementy środowiska wodno-gruntowego doliny rzeki Warty, które zostały poddane badaniom geochemicznym i hydrochemicznym w niniejszej pracy. W schemacie tym znalazły miejsce skały osadowe, wody powierzchniowe płynące i stagnujące, wody podziemne w różnych rejonach doliny rzecznej oraz obiekty porównawcze.

Wstęp



- **Rys. 1.** Schemat przedstawiający elementy środowiska wodno-gruntowego doliny rzeki Warty oraz rozmieszczenie miejsc badań
- Fig. 1. Scheme presenting elements of the Warta River valley ground water environment and the location of the investigation sites

Akronimy najczęściej stosowane w pracy

AAS	Absorpcyjna spektrometria atomowa
AES	Emisyjna spektrometria atomowa
AFS	Fluorescencja atomowa
DMAA	Kwas dimetyloarsenowy
DMSbA	Kwas dimetyloantymonowy
dW*	Dolina Warty
HG	Technika generowania wodorków
HGAAS	Absorpcyjna spektrometria atomowa połączona z techniką generowania wodorków
HGICP-OES	Indukcyjnie wzbudzana plazma z detekcją emisji atomowej połączona z techniką generowania wodorków
HPLC	Wysokosprawna chromatografia cieczowa

7

8	Wstęp
HPLC-HGAAS	Wysokosprawna chromatografia cieczowa połączona z absorpcyjną spektrometrią atomową i techniką generowania wodorków
ICP	Indukcyjnie wzbudzana plazma
ICP-AAS	Indukcyjnie wzbudzana plazma z detekcją absorpcji atomowej
ICP-AES	Indukcyjnie wzbudzana plazma z detekcją emisji atomowej
ICP-MS	Indukcyjnie wzbudzana plazma z detekcją spektrometrii masowej
MIP	Mikrofalowo wzbudzana plazma
MMAA	Kwas monometyloarsenowy
MMSbA	Kwas monometyloantymonowy
MS	Spektrometr masowy
pwb*	Pradolina Warszawsko-Berlińska
SUW	Stacja uzdatniania wody
wdk*	Wielkopolska dolina kopalna
WHO	Światowa Organizacja Zdrowia

*w zakresie opisywanych w pracy jednostek hydrogeologicznych (zbiorników wód podziemnych)

Podziękowania

Badania prowadzone w ramach realizacji niniejszej pracy wykonano dzięki środkom uzyskanym z Ministerstwa Nauki i Informatyzacji głównie w ramach projektów badawczych nr 6 PO4G 075 21, nr 5 T12B 023 24 oraz dofinansowane były z projektów badawczych nr 4 T09A 061 22, nr 3 PO4G 074 24, projektu międzywydziałowego Uniwersytetu im. A. Mickiewicza Pi-II/2 oraz ze środków na badania własne Instytutu Geologii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

* * *

Pragnę serdecznie podziękować Panu Profesorowi Janowi Przybyłkowi oraz dr. Przemysławowi Niedzielskiemu za pomoc okazaną w trakcie powstawania tej pracy.

Część ogólna

1. Arsen, antymon i selen w wybranych elementach środowiska

W niniejszym rozdziale na podstawie danych literaturowych omówiono rolę i występowanie arsenu, antymonu i selenu w wybranych elementach środowiska naturalnego¹. Uwagę skupiono na tych elementach środowiska, które mogą mieć bezpośredni wpływ na kształtowanie się składu chemicznego wód podziemnych pod kątem zawartości arsenu, antymonu i selenu. Do tych elementów zaliczono: gleby, skały oraz wody powierzchniowe i podziemne. Podano dopuszczalne stężenia mikroskładników w wodach do picia oraz przedstawiono klasyfikację wód powierzchniowych i podziemnych w zakresie stężeń mikroskładników w tych wodach.

1.1. Występowanie i zawartości arsenu

Arsen jest pierwiastkiem należącym do grupy VA układu okresowego i przejawia właściwości amfoteryczne. W zależności od warunków redukcyjno-utleniających środowiska występuje na czterech stopniach utlenienia (As³⁻, As⁰, As³⁺, As⁵⁺). Najczęściej występuje As⁵⁺ w postaci anionu H₂AsO₄- oraz As³⁺ jako H₃AsO₃ (J.P. Gustafsson, G. Jacks, 1995; T. Viraraghavan i in., 1999; P. Bose, A. Sharma, 2002). AsO₄³⁻ zachowuje się podobnie jak fosforany i wanadany, a także występuje łącznie z metalami Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Fe, Ag i Au jako arsenek. Arsen może występować w postaci nieorganicznej i organicznej (A. Macioszczyk, 1987; J.A. Indulski, 1990; J.R. Dojlido, 1995; E. Gomółka, A. Szaynok, 1997; A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999; W. Seńczuk, 1999).

1.1.1. Gleby i skały

Zawartość arsenu w glebach waha się od 0,2 do 16 μ g/g (A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999). Arsen wiązany przez komponenty glebowe ulega nagromadzeniu w powierzchniowych poziomach, szczególnie w przypadku zanieczyszczenia tym pierwiastkiem. Wszystkie związki i minerały arsenu są łatwo rozpuszczalne, zwłaszcza w glebach kwaśnych. Gleby zanieczyszczone, głównie w rejonach przemysłu metalurgicznego i chemicznego oraz w dużych aglomeracjach miejskich, zawierają nawet do 2500 μ g/g As. W glebach okolic Bytomia oznaczono od 16,9 do 138 μ g/g As (S.M. Ullrich i in., 1999). Tło geochemiczne dla gleb Polski wynosi <5 μ g/g As (J. Lis, A. Pasieczna, 1995).

¹ Środowisko naturalne – ogół elementów przyrodniczych (łącznie z organizmami żywymi) znajdujących się w stanie naturalnym lub przekształconym antropogenicznie. Obejmuje skały, grunty, gleby, kopaliny, wody podziemne i powierzchniowe oraz powietrze (J. Dowgiałło i in., 2002).

W środowisku geologicznym arsen występuje przeważnie w postaci arsenianów (np. skorodyt, Fe³⁺ (AsO₄)•2H₂O). Pozostałe formy mineralne to siarczki (powszechny arsenopiryt, FeAsS) i arsenki (np. trippkeit, CuAs₂O₄). Występuje również w apatytach i fosforytach, w których grupa PO₄³⁻ podstawiona jest przez grupę AsO₄³⁻ (A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, 2002). Niektóre minerały, jak np. miki lub getyt, przejawiają szczególne skłonności do wiązania arsenu i mogą wpływać na jego rozmieszczenie w środowisku geologicznym. W strefach wietrzenia złóż siarczkowych arsenopiryt ulega utlenieniu i uwodnieniu (A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, 2002):

$$2\text{FeAsS} + 7\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$

lub

$$12AsS + 3O_2 \rightarrow 4As_2S_3 + 2As_2O_3$$

1.1.2. Wody powierzchniowe i podziemne

Naturalna zawartość arsenu w wodach powierzchniowych zwykle wynosi około 1 ng/mL. W jeziorze stratyfikowanym następuje obieg arsenu pomiędzy strefami termicznymi oraz między wodą a osadami dennymi. W epilimnionie w warunkach znacznego natlenienia wody (warunki aerobowe) arseniany(III) ulegają utlenianiu do arsenianów(V). W warunkach tlenowych zachodzi również hydroliza związków żelaza(II) i utlenianie powstałego wodorotlenku (J. Siepak, 1992). Wodorotlenek żelaza(III) wytrąca się z zaadsorbowanymi na swej powierzchni związkami metali. Część arsenianów przechodzi do hypolimnionu, gdzie w warunkach beztlenowych następuje redukcja arsenianów(V) do arsenianów(III). Następnie w wyniku dynamicznych procesów współstrącania, krystalizacji i adsorpcji arsen jest usuwany do osadów dennych (J.R. Dojlido, 1995).

Głównymi formami arsenu spotykanymi w wodach są arseniany(III), arseniany(V) z tendencją do wzajemnego przekształcania się w zależności od warunków środowiskowych w związki organiczne: kwas monometyloarsenowy (MMAA) i dimetyloarsenowy (DMAA) (E. Merian, 1991; J.R. Dojlido, 1995). W zależności od wartości Eh i pH arsen w wodach może występować w różnych formach. Przy wysokim Eh występują stabilne formy H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄³⁻. Przy średniej wartości Eh w warunkach lekko redukujących dominują formy arsenowe: H₃AsO₃, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻. HAsS₂ występuje przy pH niższym od 4 w obecności siarczków. Przy pH wyższym od 3,7 przeważa AsS₂⁻. Przy niższych wartościach Eh stabilną formą jest arsen metaliczny. Przy bardzo niskim Eh może wytworzyć się AsH₃, który jest łatwo rozpuszczalny w wodzie (J.R. Dojlido, 1995; E. Gomółka, A. Szaynok, 1997).

W wodach jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego stwierdzono średnią zawartość arsenu na poziomie 0,40 ng/mL przy rozpiętości od <0,15 do 1,5 ng/mL (P. Niedzielski i in., 2000a). W 2002 roku w Jeziorze Jarosławieckim, które położone jest w Wielkopolskim Parku Narodowym, stwierdzono zawartość arsenu od 0,49 do 0,81 ng/mL (M. Pełechaty i in., 2004). Dla jezior Drawieńskiego Parku Narodowego (P. Niedzielski i in., 2002a) stwierdzono średnią zawartość 0,95 ng/mL i rozpiętość od <0,15 do 3,45 ng/mL. Dla wód powierzchniowych Pszczewskiego Parku Krajobrazowego oznaczono od 0,25 do 0,66 ng/mL As (P. Niedzielski i in., 2002b, 2003a). W wodach jezior Pojezierza Wielkopolskiego, w tym wodach zbiorników śródmiejskich Gniezna, stwierdzono wyraźnie wyższą średnią zawartość arsenu na poziomie 1,40 ng/mL (P. Niedzielski, J. Siepak, 2001). W wodach jezior miasta Poznania w roku 1998 średnia zawartość arsenu wynosiła 1,40 ng/mL w przedziale stężeń od 1,00 do 1,90 ng/mL (P. Niedzielski i in., 1999a, 1999b), a w roku 2002 oznaczono do 2,02 ng/mL As (Jezioro Malta) przy średniej zawartości 1,22 ng/mL (P. Niedzielski i in., 2002c). W wodach jezior stratyfikowanych w Nowej Zelandii J. Aggett i M.R. Kriegman (1988) stwierdzili spadek zawartości As(V) na rzecz As(III) wraz ze wzrostem głębokości.

Zawartość arsenu w osadach dennych zbiorników wodnych i rzek waha się w granicach od kilku do kilkudziesięciu μ g/g (A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999; M. Burguera, J.L. Burguera, 1997). W osadach dennych rzeki Odry oznaczono do 516 μ g/g As (E. Adamiec, E. Helios-Rybicka, 2002), a w osadach dennych rzeki Szkarpawy (Delta Wisły) i Zalewu Wiślanego oznaczono odpowiednio do 23 μ g/g As i do 19 μ g/g As (P. Szefer i in., 1999). Z kolei zachodzące w osadach dennych mi-krobiologiczne procesy metylacji prowadzą do powstawania form labilnych, przechodzących z osadów do toni wodnej, gdzie przeważa nieorganiczna forma arsenu (E. Merian, 1991).

Podwyższone stężenie arsenu w wodach podziemnych najczęściej związane jest ze strefami występowania złóż lub lokalnych nagromadzeń minerałów zawierających arsen bądź też ze strefami wpływu zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia wód podziemnych arsenem związane mogą być z górnictwem, przemysłem metalurgicznym, chemicznym, produkcją szkła, emalii, barwników, środków konserwacji drewna, ze spalaniem węgla, stosowaniem insektycydów i herbicydów, a także produkcją nawozów fosforowych i ich rolniczym wykorzystaniem. Stężenie arsenu w wodach podziemnych na terenie Polski waha się od 0,1 ng/mL do kilkuset ng/mL (J.A. Indulski, 1990; A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999; J.R. Dojlido, 1995; M. Siepak 2004). W czystych wodach podziemnych, jak podaje A. Macioszczyk i D. Dobrzyński (2002), zawartość arsenu nie przekracza 10 ng/mL. Do 3 ng/mL As oznaczono w wodach podziemnych południowej i wschodniej Wielkopolski (P. Niedzielski i in., 2001a), natomiast w wodach piętra czwartorzędowego w Poznaniu (rejon Piątkowa i Winograd) oznaczono od 0,40 do 2,04 ng/mL As (P. Niedzielski i in., 2002c). W Anglii oznaczono do 10 ng/mL As (P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, 2002), a w wodach podziemnych doliny rzeki Héradsvötn (północna Islandia) od 0,03 do 8,70 ng/mL As (S. Arnorsson, 2003). W Sardynii i na Sycylii (Włochy) oznaczono odpowiednio od 10 do 160 ng/mL As (F. Frau, C. Ardau, 2003) oraz od 0,6 do 137 ng/mL As (A. Aiuppa i in., 2000). B. Frengstad i in. (2000) w wodach podziemnych w Norwegii oznaczyli do 19 ng/mL As. W rejonie Bangladeszu R.T. Nickson i in. (2000) oznaczyli od 10 do 268 ng/mL As, S.B. Rasul i in. (2002) od 32 do 296 ng/mL As, M.H. Anawar i in. (2003) od 30 do 750 ng/mL As, a K.M. Ahmed i in. (2004) od 2,5 do 846 ng/mL As. R. Cidu, S. Bahaj (2000) w wodach podziemnych rejonu Maroko oznaczyli od 0,2 do 1,2 ng/mL As, a J. Nriagub, S. Haach (2002) w południowo-wschodnim Michigan (Stany Zjednoczone) oznaczyli od 0,5 do 278 ng/mL As. Arsen powszechnie występuje w wodach leczniczych (np. źródło Lądek Zdrój), przy czym istnieje stosunkowo mała rozpiętość między dawką leczniczą (700 ng/mL As) a dawką trującą (1000 ng/mL As). W źródle Agata (miejscowość Duszniki) stwierdzono 200 ng/mL As, a w Pieniawie Chopina 210 ng/mL As. W źródle Marchlewski II (miejscowość Kudowa) wykryto 400 ng/mL As, a w źródle Śniadeckiego 1200 ng/mL As (A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, 2002).

Dopuszczalna zawartość arsenu w wodzie do picia w Polsce (obecnie do spożycia) to 10 ng/mL (Rozporządzenie Ministra Zdrowia Dz.U. 02.203.1718, 2002). Zalecenia WHO w 1984 roku wskazywały na 50 ng/mL (WHO, 1991) lub w 1993 roku 10 ng/mL (WHO, 1993) jako maksymalną zawartość arsenu w wodzie do picia, będącej głównym źródłem arsenu nieorganicznego dla organizmu (tab. 1). Toksyczność arsenu zależy od jego formy: związki As(III) wykazują większą toksyczność od związków As(V), które są z kolei bardziej toksyczne od form organicznych (M. Burguera i in., 1991; J.P. Gustafsson, G. Jacks, 1995; K.J. Lamble, S.J. Hill, 1996; T. Viraraghavan i in., 1999; C.N. Mulligan i in., 2001; M.J. Kim i in., 2002; P. Bose, A. Sharma, 2002), dlatego celowe wydaje się rozróżnianie form występowania arsenu w wodach do picia.

Dopuszczalne stężenie arsenu w wodach powierzchniowych i podziemnych w Polsce dla poszczególnych klas czystości wód zestawiono w tabeli 2, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska Dz.U. nr 32, poz. 284, 2004.

Diorwinstok	w Po		
FIEIWIASTER	obowiązujące do 2000 r.	obowiązujące od 2000 r.	wg who
As	50	10	10
Sb	_	5	5
Se	10	10	20

J.R. Dojlido 1995; Rozporządzenie Ministra Zdrowia Dz.U. 02.203.1718, 2002) **Table 1.** Maximum As, Sb and Se concentrations in drinking water in ng/mL (WHO, 1993; J.R. Dojlido 1995; Decree of the Health Minister Dz.U. 02.203.1718, 2002)

Tabela 1. Maksymalne stężenia As, Sb i Se w wodzie do picia w ng/mL (WHO, 1993;

Tabela 2. Klasyfikacja wód powierzchniowych i podziemnych w Polsce pod kątem zawartości w nich As, Sb i Se w ng/mL (Rozporządzenie Ministra Środowiska Dz.U. nr 32, poz. 284, 2004)

Table 2. Classification of surface and ground water in Poland regarding As, Sb and Se contents in ng/mL (Decree of the Environment Minister Dz.U. nr 32, poz. 284, 2004)

		Wody p	owierzo	chniowe	9	Wody podziemne						
Pierwiastek		wartość graniczna w klasach I–V										
	Ι	II	III	IV	V	Ι	II	III	IV	V		
As	10	10	50	100	>100	10	10	100	200	>200		
Sb	_*	_*	_*	_*	_*	_*	_*	_*	_*	_*		
Se	10	10	20	40	>40	_*	_*	_*	_*	_*		

* - nie normowany

not standardized

Rozporządzenie ww. nie obowiązuje od 1.01.2005 roku tylko dlatego, że nie ukończono stosownej Dyrektywy Unii Europejskiej do cytowanego i obowiązującego (do 31.12.2004 roku) Rozporządzenia Polskiego Ministra Środowiska. W roku 2005 należy spodziewać się zatwierdzonej Dyrektywy Unii Europejskiej z podziałem na pięć klas czystości wód powierzchniowych i podziemnych. Od tego momentu Rozporządzenie Ministra Środowiska Dz.U. nr 32, poz. 284, 2004 ponownie będzie obligatoryjnie obowiązywać przy wszystkich interpretacjach w tym i prawnych postępowaniach.

1.2. Występowanie i zawartości antymonu

Antymon należy do pierwiastków grupy VA układu okresowego. Występuje na czterech stopniach utlenienia (Sb³⁻, Sb³⁺, Sb⁴⁺, Sb⁵⁺). W środowisku biologicznym i geochemicznym występuje głównie jako Sb³⁺ i Sb⁵⁺ (M. Filella i in., 2002a). Dotychczas wykryto i opisano ponad 3000 związków antymonoorganicznych (W. Seńczuk, 1999). Antymon występuje w pokładach węgli, zwłaszcza węgla brunatnego, w oleju opałowym i benzynie. W węglach stężenie antymonu osiąga wartości nawet do 30 $\mu g/g$, a w ich popiołach do 100 $\mu g/g$. Natomiast w ropie naftowej stężenie waha się w granicach przedziału od 0,00X do 0,X $\mu g/g$. Najważniejszym związkiem antymonu występującym w przyrodzie jest antymonit (Sb₂S₃), który zawiera 71–75% czystego metalu i szybko ulega utlenieniu (A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999).

1.2.1. Gleby i skały

Stężenia antymonu w glebach mieszczą się w przedziale od 0,3 do 1,8 μ g/g. Wzrost stężenia obserwowany jest w glebach ciężkich oraz bogatych w substancję organiczną. Miejscowe wyższe stężenia (do około 10 μ g/g) mogą być wynikiem działalności antropogenicznej człowieka oraz sorpcją na substancji organicznej i minerałach ilastych (E. Merian, 1991; A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999; A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, 2002). Antymon towarzyszy złożom siarkowym najczęściej w postaci antymonitu (Sb₂S₃) i szybko ulega utlenieniu. Zawartość antymonu w skałach jest mała i nie przekracza 1 μ g/g, z wyjątkiem utworów ilastych, w których może nagromadzić się do 2 μ g/g (A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999).

1.2.2. Wody powierzchniowe i podziemne

Stężenie antymonu w wodach nie zanieczyszczonych waha się w granicach od dziesiątych części do 1 ng/mL. Niektóre wody mineralne i gorące źródła mogą zawierać nawet kilka ng/mL antymonu. W środowisku wodnym antymon wykazuje duże podobieństwo chemiczne do arsenu, szczególnie jeśli chodzi o dystrybucję i specjację (P. Niedzielski, J. Siepak, 1998). W wodach stwierdzono obecność nieorganicznych form antymonianów(III) i antymonianów(V) oraz pochodnych metylowych: kwas monometyloantymonowy (MMSbA) i kwas dimetyloantymonowy (DMSbA). Poza tym związki Sb(III) oraz Sb(V) ulegają hydrolizie odpowiednio jako Sb(OH)₃ i Sb(OH)₆ (P. Smichowski i in., 1998). W zależności od wartości Eh i pH antymon w wodach może występować w różnych formach. Przy wysokim Eh występuje forma Sb(OH)₆⁻, natomiast przy średnim Eh w warunkach lekko utleniających i redukcyjnych dominuje forma Sb(OH)₃. Sb(OH)₂⁺ występuje przy niskim pH w warunkach utleniających, a Sb(OH)₄⁻ przy wysokim pH w warunkach redukcyjnych. Przy pH do 6,0 w warunkach utleniających i redukcyjnych dominuje forma Sb₂S₃(s), a przy pH < 6,0 w warunkach redukcyjnych forma (SbS₂)⁻ (M. Filella i in., 2002b).

W wodach jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego stwierdzono średnią zawartość antymonu na poziomie 0,35 ng/mL przy rozpiętości od <0,15 do 2,15 ng/mL (P. Niedzielski i in., 2000a). W 2002 roku w Jeziorze Jarosławieckim stwierdzono zawartość antymonu od 0,10 do 0,78 ng/mL (M. Pełechaty i in., 2004). Dla wód Drawieńskiego Parku Narodowego stwierdzono zawartość średnią na poziomie 0,50 ng/mL (P. Niedzielski i in., 2002a). Dla jezior Pszczewskiego Parku Krajobrazowego oznaczono od <0,15 do 0,62 ng/mL Sb, przy średniej zawartości 0,22 ng/mL (P. Niedzielski i in., 2002b, 2003a). W wodach jezior Pojezierza Wielkopolskiego, w tym wodach zbiorników śródmiejskich Gniezna, stwierdzono podobną zawartość średnią antymonu na poziomie 0,50 ng/mL (P. Niedzielski, J. Siepak, 2001). W wodach jezior Poznania w 1998 roku oznaczono do 0,40 ng/mL (P. Niedzielski i in., 1999a), a w 2002 roku oznaczono od 0,12 do 1,00 ng/mL Sb (P. Niedzielski i in., 2002c). W wodach jezior w Chinach Y.C. Sun i in. (1993) oznaczyli od 5 do 8 ng/mL Sb(III) oraz do kilkuset ng/mL Sb(V). W wodach Morza Bałtyckiego oznaczono do 0,106 ng/mL Sb (M.O. Andreae, P.N. Froelich, 1984), a w wodach Morza Północnego do 0,30 ng/mL Sb (J.A. Haring i in., 1982). G.A. Cutter, L.S. Cutter (1995) oznaczyli w wodach Oceanu Atlantyckiego od 0,128 do 0,136 ng/mL Sb.

W osadach dennych Zalewu Wiślanego i rzeki Szkarpawy (Delta Wisły) oznaczono odpowiednio do 1,59 μ g/g Sb i do 2,19 μ g/g Sb (P. Szefer i in., 1999), natomiast w osadach dennych Morza Czarnego do 1,37 μ g/g Sb (L.S. Cutter i in., 1991).

Zawartość antymonu w wodach podziemnych uwarunkowana jest przez skład chemiczny utworów geologicznych i wzrasta z nasileniem się presji antropogenicznej. W nie zanieczyszczonych wodach gruntowych Polski stwierdzono średnio 0,13 ng/mL Sb, a w pobliżu składowisk odpadów komunalnych około 3 ng/mL Sb (A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999). W wodach podziemnych południowej i wschodniej Wielkopolski oznaczono od 0,20 do 1,25 ng/mL Sb (P. Niedzielski i in., 2001a), a w wodach podziemnych piętra czwartorzędowego w Poznaniu (rejon Piątkowa i Winograd) oznaczono od 0,24 do 0,74 ng/mL Sb (P. Niedzielski i in., 2002c). W wodach podziemnych doliny rzeki Odry stwierdzono do 2,95 ng/mL Sb (M. Siepak i in., 2004a), a w wodach podziemnych na Sycylii oznaczono od 0,02 do 2,8 ng/mL Sb (A. Aiuppa i in., 2000). Zanieczyszczenia wód podziemnych antymonem mogą występować w strefach oddziaływania przemysłu metalurgicznego, chemicznego, ścieków przemysłu tekstylnego czy szklarskiego. Naturalne podwyższone stężenia antymonu w wodach podziemnych obserwowane są w sąsiedztwie złóż metali nieżelaznych oraz w niektórych źródłach (A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, 2002).

W Polsce dopuszczalna zawartość antymonu w wodzie do picia wynosi 5 ng/mL (Rozporządzenie Ministra Zdrowia Dz.U. 02.203.1718, 2002). Zalecenia WHO wskazywały stężenie antymonu w wysokości 3 ng/mL (WHO, 1993). Antymon i jego związki, zwłaszcza trójwartościowe, wykazują właściwości toksyczne. Toksyczność Sb³⁺ jest dziesięciokrotnie większa od Sb⁵⁺ – toksyczność wzrasta wraz z obniżeniem stopnia utlenienia. Badania wykazały, że związki antymonu wykazują działanie mutagenne i kancerogenne (E. Merian, 1991; A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999; W. Seńczuk, 1999).

W przypadku klasyfikacji wód powierzchniowych i podziemnych antymon nie został objęty w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w Dz.U. nr 32, poz. 284 z dnia 11 lutego 2004 roku.

1.3. Występowanie i zawartości selenu

W przyrodzie selen podobnie jak arsen i antymon występuje na kilku stopniach utlenienia (Se²⁻, Se⁰, Se⁴⁺, Se⁶⁺) w zależności od potencjału redukcyjno-utleniającego, pH i udziału mikroorganizmów. Wielowartościowość i złożone właściwości geochemiczne powodują jego zmienne zachowanie się i powstawanie różnych form mobilnych (tabela 3), absorbowanych przez tlenki żelaza, materiały ilaste oraz materię organiczną (A. Macioszczyk, 1987; A. Kabata-Pendias, 1994).

Tabela 3. Formy selenu w środowisku glebowym (A. Kabata-Pendias, 1994) Table 3. Selenium forms in the soil environment (A. Kabata-Pendias, 1994)

Właściwości gleby	Forma dominująca	Mobilność
Odczyn silnie kwaśny, warunki redukcyjne, substancja organiczna >2%	Selenki, siarczki (HSe ⁻ , H ₂ Se ⁰)	Mała
Odczyn obojętny, warunki utleniające, substancja organiczna <2%	Seleniny $(SeO_3^{2^-}, HSeO_3^{-})$	Mała
Odczyn alkaliczny, warunki utleniające	Seleniany (SeO ₄ ⁻²⁻ , HSeO ₄ ⁻ , H ₂ SeO ₃ ⁻⁾	Duża

1.3.1. Gleby i skały

Średnia zawartość selenu w glebach w skali świata wynosi 0,33 μ g/g. Zwiększone ilości selenu występują w glebach bogatych w związki żelaza i substancję organiczną oraz glebach zasolonych. Gleby powstałe z utworów bogatych w selen mogą zawierać od 2,3 do 4,2 μ g/g Se (iły trzeciorzędowe), natomiast gleby piaszczyste wykazują na ogół niskie ilości – w granicach od 0,06 do 0,4 μ g/g Se. Migracja selenu w środowisku hydrogeologicznym jest ograniczana przez tlenki żelaza, materiały ilaste oraz materię organiczną (A. Kabata-Pendias, 1994). Zawartość selenu zarówno w skałach magmowych, jak i osadowych rzadko przekracza 0,5 μ g/g. Może gromadzić się w złożach siarki pochodzenia wulkanicznego (do 200 μ g/g) i minerałach siarczkowych (do 120 μ g/g). Tworzy około 50 minerałów, z których wiele związanych jest ze złożami siarczków metali (np. CuSe-klockmannit, FeSe₂-ferroselit, PbSe-clausthalit). Powszechnie spotykane stężenia selenu oraz arsenu i antymonu w skałach piaszczystych i ilastych oraz w wybranych elementach środowiska na podstawie danych literaturowych zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Zestawienie zawartości As, Sb i Se w wybranych elementach środowiska (J.R. Dojlido, 1995; A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999; P. Niedzielski i in. 2002c)

Wybrane elementy	ý środowiska	As	Sb	Se
Powietrze [ng/m ³]	biegun pd.	0,007	0,001–0,003	4–8 [pg/m ³]
	Spitsbergen	0,01–1,5	0,002–0,22	35–200 [pg/m ³]
	Europa	2–53	2–50	150–11 000 [pg/m ³]
Skały [µg/g]	magmowe	0,5–2	0,2–1	0,01–0,05
	osadowe:			
	– piaszczyste	1–1,2	0,05	0,05–0,08
	– ilaste	13	1,2–2	0,4–0,6
Wody [ng/mL]	morskie	2-4	0,2–0,5	0,03–0,1
	rzeczne	<1-5	0,2–1	0,06–22
	gruntowe	<1-10	0,1–1	0,1–0,5
Rośliny [µg/g]	-	3–330 [µg/kg]	0,06–50	10-500
Biolity i ich produkty	węgle	5–15	1,1–3	3–4,1
[µg/g]	ropa naftowa	0,005–1,14	_*	0,02–1
	olej opałowy	0,2–1	0,003–0,5	_*
	benzyna	0,02->2	>0,005	0,001-<0,2
Zwierzęta [µg/kg]		50-1500	2–500	0,05–8 [µg/g]

Table 4. Juxtaposition of As, Sb and Se contents in the chosen elements of the environment (J.R. Dojlido, 1995; A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999; P. Niedzielski i in. 2002c)

* – brak danych

ack of data

Geochemiczne właściwości selenu określają formy jego występowania w glebach i tak:

- w glebach kwaśnych, oglejonych z dużą zawartością materii organicznej dominują selenki i siarczki selenu,
- w glebach o średnich warunkach oksydacyjnych i obojętnym pH występują głównie seleniany(IV),
- w glebach alkalicznych o dobrych warunkach tlenowych (utleniających) najczęściej występują seleniany(VI).

1.3.2. Wody powierzchniowe i podziemne

W wodach o pH zbliżonym do obojętnego dominujące jony SeO₃²⁻ i SeO₄²⁻ ulegają sorpcji na minerałach żelaza, jego wodorotlenkach i materii organicznej oraz przechodzą do osadów dennych. W środowisku wodnym selen występuje w postaci selenków, selenianów(IV) i selenianów(VI), pochodnych dimetylowych (lotny dimetyloselen-DMSe oraz dimetylodwuselen-DMDSe) i trimetylowych (trimetyloselen-TMSe), selenoaminokwasów (selenocysteina-SeC i selenometionina-SeM) oraz w licznych związkach organicznych (K. Pyrzyńska, 1996, 1998a, 1998b; R. Łobiński, F.C. Adams, 1997). W procesach mikrobiologicznych zachodzących w osadach dennych powstają z kolei labilne związki selenoorganiczne, przechodzące do toni wodnej. W zależności od wartości Eh i pH selen w wodach może występować w różnych formach. Przy wysokim Eh występują następujące formy: $HSeO_4^-$, SeO_4^{2-} (seleniany Se^{6+}) i H_2SeO_3 (seleniny Se^{4+}). Przy średnim i niskim Eh dominują formy selenowe: $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} (seleniny Se^{4+}) oraz selen metaliczny. Natomiast przy bardzo niskim Eh dominują formy: H_2Se , HSe^- oraz Se^{2-} .

W wodach jezior Wielkopolskiego i Drawieńskiego Parku Narodowego stwierdzono stężenia selenu <0,15 ng/mL (P. Niedzielski i in., 2002a). Dla wód Pszczewskiego Parku Krajobrazowego oznaczono do 0,76 ng/mL Se, przy średniej zawartości 0,26 ng/mL Se (P. Niedzielski i in., 2002b, 2003a). W wodach jezior Pojezierza Wielkopolskiego, w tym wodach zbiorników śródmiejskich Poznania i Gniezna, stwierdzono zawartości selenu do 0,35 ng/mL Se (P. Niedzielski i in., 1999a, 1999b). W roku 2002 w wodach jezior miasta Poznania oznaczono od 0,32 do 0,58 ng/mL Se (P. Niedzielski i in., 2002c). W wodach Morza Bałtyckiego (Głębia Gdańska) oznaczono od 0,08 do 0,18 ng/mL Se (P. Niedzielski i in., 2003b). W rozdziale 10 (tab. 18–20) uzyskane wyniki oznaczeń dla arsenu, antymonu i selenu ogólnego oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w wodach rzeki Warty porównano z danymi literaturowymi dla wybranych wód rzek Polski i Europy.

Zawartość selenu w wodach podziemnych zależy między innymi od otoczenia geologicznego, wymywania ze skał, ewentualnego zanieczyszczenia i może się kształtować od setnych części do nawet tysięcy ng/mL. Najwyższe stężenia występują w wodach, które mają kontakt z utworami bogatymi w selen oraz na terenach, gdzie składowane są odpady (głównie odpady przemysłu metalurgicznego, chemicznego, fotoelektrycznego oraz popioły po spalaniu węgla) (J.R. Dojlido, 1995; A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999). W wodach podziemnych południowej i wschodniej Wielkopolski stwierdzono stężenie selenu <0,15 ng/mL (P. Niedzielski i in., 2001a), a w wodach podziemnych piętra czwartorzędowego w Poznaniu (rejon Piątkowa i Winograd) oznaczono od 0,17 do 0,44 ng/mL Se (P. Niedzielski i in., 2002c). W wodach podziemnych doliny rzeki Odry stwierdzono do 6,25 ng/mL Se (M. Siepak i in., 2004a). P.L. Smedley i W.M. Edmunds (2002) oznaczyli w wodach podziemnych z terenów pustynnych od 0,9 do 2,8 ng/mL Se.

W Polsce dopuszczalna zawartość selenu w wodzie do picia wynosi 10 ng/mL (Rozporządzenie Ministra Zdrowia Dz.U. 02.203.1718, 2002). Zalecenia WHO z 1991 roku przewidują maksymalne stężenie selenu w wodzie do picia jako 10 ng/mL (WHO, 1991), natomiast z 1993 roku 20 ng/mL (WHO, 1993), przyjmując, że z wodą do picia dostarcza się około 10% dziennej dawki selenu. Wynika to z faktu, że w przypadku selenu występuje niewielka rozpiętość pomiędzy dawką niezbędną do funkcjonowania organizmu od 50 do 200 μ g/24 godz. (zalecane jest 80 μ g dziennie dla mężczyzn i 55 μ g dziennie dla kobiet) (E. Merian, 1991) a dawką toksyczną wynoszącą 700 μ g/24 godz. (E. Merian, 1991; E.M.B. Sorensen, 1991; W. Seńczuk, 1999; P. Niedzielski i in. 2000b).

Dopuszczalne stężenie selenu w wodach powierzchniowych w Polsce przedstawiono w tabeli 2. W przypadku klasyfikacji wód podziemnych selen podobnie jak antymon nie został objęty w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w Dz.U. nr 32, poz. 284 z dnia 11 lutego 2004 roku.

2. Charakterystyka doliny rzeki Warty

2.1. Położenie fizycznogeograficzne obszaru badań

Za J. Kondrackim (2000) pod względem fizycznogeograficznym teren badań położony jest na obszarze dwóch makroregionów – Pojezierza Wielkopolsko-Kujawskiego i Pradoliny Warciańsko-Odrzańskiej. Przy podziale na mezoregiony analizowany odcinek doliny Warty obejmuje Poznański Przełom Warty oraz Kotlinę Śremską. Poznańskim Przełomem Warty nazwano południkowy odcinek doliny rzeki Warty, pomiędzy Mosiną a Obornikami, o długości 45 km, szerokości od 2 do 4 km, łączący pradoliny: Warciańsko-Odrzańską (Warszawsko-Berlińską) i Toruńsko-Eberswaldzką. Kotlina Śremska obejmuje fragment Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej z biegiem doliny rzeki Warty od ujścia rzeki Lutyni do ujścia Kanału Mosińskiego, po czym Warta wpływa do odcinka przełomowego swojej doliny pod Poznaniem.

2.2. Rzeźba powierzchni terenu

Szczegółowy opis rzeźby powierzchni terenu omawianego obszaru możemy odnaleźć między innymi w pracach: T. Bartkowskiego (1957), B. Krygowskiego (1961), S. Kozarskiego (1981), P. Gonery (1986), B. Antczak (1986) czy A. Kanieckiego (1993).

T. Bartkowski (1957) dla środkowego odcinka doliny rzeki Warty wyróżnił siedem poziomów tarasowych.

Tarasy niższe I–IV wykazują spadek ku północy, a zatem zgodny ze współczesnym biegiem rzeki. Tarasa V występuje fragmentarycznie i tylko w równoleżnikowym odcinku północnym. Najwyższe poziomy dolinne, a zatem tarasy VI i VII nie wykazują prawie żadnego spadku i na całej długości utrzymują się na jednakowym poziomie.

Tarasa zalewowa (tarasa najniższa), na której wybudowano infiltracyjne ujęcie wód podziemnych w Dębinie, ukształtowana jest w przedziale rzędnych terenu w granicach od 55,0 do 58,0 m n.p.m. Powierzchnia tej tarasy została silnie przeobrażona w wyniku prowadzenia wielu robót ziemnych związanych z budową: stawów infiltracyjnych, studni wierconych, lewarów, rurociągów zasilających stawy w wodę z rzeki Warty, pompowni wody rzecznej i wreszcie autostrady A2 (J. Przybyłek, 2004). Na południe od ujęcia, w stronę Lubonia, w obrębie meandru Warty tarasa zalewowa obejmuje również rozległy obszar prawobrzeżny doliny. W kierunku na zachód od ujęcia znajduje się tarasa nadzalewowa niższa, o rzędnych od 58,0 do 62,0 m n.p.m. Po zachodniej stronie Zakładów Chemicznych w Luboniu ciągnie się pas obniżenia, związanego ze starorzeczami Warty, począwszy od granic Wielkopolskiego Parku Narodowego do koryta Warty w rejonie byłych Zakładów Ziemniaczanych w Luboniu (J. Przybyłek, J. Górski, 1995).

W przypadku odcinka południowego doliny Warty, a zatem między Mosiną a Śremem, możemy wyróżnić najważniejsze jednostki geomorfologiczne, takie jak:

- Pradolina Warszawsko-Berlińska,
- morena czołowa zamykająca obszar pradoliny od północnego-zachodu, tzw. Morena Pożegowska,
- wysoczyzny morenowe płaskie i faliste okalające od wschodu (Rogalin) i południa (Czempiń oraz Brodnica), wchodzące odpowiednio w skład Równiny Średzkiej i Równiny Kościańskiej.

T. Bartkowski (1957) dla opisywanego obszaru badań wyróżnił cztery tarasy. W Pradolinie Warszawsko-Berlińskiej występują trzy wyraźnie ukształtowane tarasy. Tarasa I (zalewowa) o wysokości od 58,0 do 60,0 m n.p.m. ma zmienna szerokość, od kilkuset metrów do 2 km po obu stronach rzeki. Na jej obszarze występują liczne starorzecza i oczka o trwałym lub okresowym zatopieniu. S. Kozarski (1981) stwierdził, że wiek tej tarasy przypada na holocen. Tarasa II (nadzalewowa) o wysokości od 61,0 do 65,0 m n.p.m. ma szerokość od 1 do 3 km. Licznie występujące tu paleomeandry, osiągające znacznie większe rozmiary niż te na tarasie zalewowej, są starsze (przedholoceńskie). Na odcinku pomiędzy Śremem a Mosiną tarasa II wraz z rzeką zaczyna przybierać kierunek SE–SW, zbliżając się do północnego brzegu pradoliny. Na tych terenac zlokalizowane są bariery studni ujęcia brzegowego i tarasowego dla ujęcia "Mosina-Krajkowo" oraz położone jest ujęcie "Przywale" w Śremie. To ostatnie ujęcie zlokalizowane jest w obrębie szerokiej na 2 km tarasy zalewowej, której powierzchnia kształtuje się na rzędnych od 62,0 do 64,0 m n.p.m. Tarasa ta urozmaicona jest licznymi starorzeczami i obniżeniami. Jedynie obszar na NE od ujęcia położony jest na tarasie wyższej wydmowej. Tarasa III (bifurkacyjna), o wysokości od 65,0 do 66,0 m n.p.m. rozwinięta jest wyłącznie w lewobrzeżnej części basenu mosińskiego² (E. Tomaszewski, 1967). Tarasa ta osiąga swoją maksymalną rozpiętość 8 km w rejonie Mosiny, Krosna, Żabna i Żabinka. Na tarasie tej występuje zespół koryt typowy dla roztokowej rzeki subarktycznej (B. Antczak, 1986). Na jego obszarze występują pola wydmowe z wydmami o wysokości do 20 m. Tarasa IV, która na rozpatrywanym odcinku badań występuje tylko na prawym brzegu rzeki, pod Rogalinkiem, jest mocno zniszczona i niewyraźna (T. Bartkowski, 1957).

P. Gonera (1986) i B. Antczak (1986) stwierdzili, że koryto rzeki Warty podlegało zmianom od fazy roztopowej (tarasa bifurkacyjna (III)) do meandrującej (tarasa niska (II) i zalewowa (I)). Ukształtowanie geomorfologiczne omawianego terenu przedstawiono na rysunku 2.

² Basen mosiński – wg E. Tomaszewskiego (1967) jest to obszar obniżenia pradolinnego pomiędzy Jaszkowem na północ od Śremu, a zachodnim przewężeniem Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej na południe od Stęszewa.



Rys. 2. Szkic geomorfologiczny doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem (wg B. Krygowskiego, 1961)

1 – tarasa zalewowa (piaski, mady piaszczyste, rzadziej gliniaste, namuły próchnicze, torfy); 2 – tarasa środkowa "wydmowa" (piaski, żwiry); 3 – tarasa wysoka (piaski, żwiry, sporadycznie gliny, iły); 4 – pagórki wydmowe (piaski); 5 – wysoczyzna morenowa płaska zlodowacenia bałtyckiego; 6 – wysoczyzna morenowa falista; 7 – wysoczyzna morenowa pagórkowata; 8 – strefa pagórków moreny czołowej; 9 – równiny sandrowe; 10 – wały ozowe; 11 – punkty wysokościowe; 12 – infiltracyjne ujęcie "Dębina"; 13 – Zakłady Chemiczne w Luboniu; 14 – ujęcie "Mosina–Krajkowo"; 15 – ujęcie "Przywale" w Śremie

Fig. 2. Geomorphologic sketch of the Warta River valley between Poznań and Śrem (after B. Krygowski, 1961)

1 – flood plain (sands, sandy, clayey fen soils, humus aggradation mud, peats); 2 – middle terrace "dune" terrace (sands, gravels); 3 – high terrace (sands, gravels, occasionally tills and clays);
4 – dune hills (sands); 5 – till plain with flat surface of the Baltic Glaciation; 6 – till plain with undulating surface;
7 – hilly till plain; 8 – hills zone of frontal moraine; 9 – outwash plain; 10 – esker banks;
11 – height points;
12 – "Debina" recharge wellfield;
13 – Chemical Plants in Luboń;
14 – "Mosina–Krajkowo" wellfield;
15 – "Przywale" wellfield in Śrem

2.3. Wybrane elementy klimatu wpływające na bilans wodny

Średnie miesięczne i roczne temperatury powietrza

Z analizy średnich miesięcznych temperatur dla Poznania (A. Woś, 1994) wynika, że najwyższe temperatury, wyliczone za okres wieloletni (1951–1980), występują w lipcu i osiągają wartości do 18,0°C (podobnie jak dla całej Niziny Wielkopolskiej, z możliwością wystąpienia tych wartości w czerwcu lub sierpniu). Najniższa średnia miesięczna temperatura dla Poznania przypada na luty i wynosi –10,8°C. Do miesięcy zimnych (najniższe średnie temperatury powietrza poniżej 0°C) w rejonie Poznania możemy również zaliczyć: październik, listopad, grudzień, styczeń, a nawet marzec. Średnia ilość dni z temperaturą powietrza poniżej 0°C waha się od 34 do 40 dni.

Temperatura wód rzeki Warty jako wskaźnik warunków klimatycznych

Ponieważ wody rzeki Warty odgrywają zasadniczą rolę w zasilaniu infiltracyjnych ujęć dla miasta Poznania i Śremu, ważnym elementem oceny tego surowca jest temperatura, która mierzona systematycznie może być dobrym wskaźnikiem warunków klimatycznych panujących w poszczególnych latach eksploatacji ujęć. Na rysunku 3 przedstawiono zmienność temperatur wody rzeki Warty w Krajkowie w latach 1994–2003 na podstawie prowadzonego monitoringu oraz zaznaczono daty pobierania próbek wód podziemnych do analizy fizyczno-chemicznej w rejonie ujęcia "Mosina–Krajkowo".



Rys. 3. Zmienność temperatur wody rzeki Warty w Krajkowie w latach 1994–2003, z zaznaczonymi datami (trójkąt) pobierania próbek wód podziemnych do analizy fizyczno-chemicznej

Fig. 3. Temperature variability of the Warta River water in Krajkowo in years 1994–2003, with marked dates (triangle) of ground water sampling for physical-chemical analyses

W treści rysunku przedstawiono również obliczone wartości minimalne, średnie i maksymalne dla poszczególnych lat. Wykres uwidacznia zwłaszcza niskie temperatury w roku 1995 (min. 0,1°C, średnia 9,9°C, maks. 24,6°C) oraz najwyższe temperatury w 1998 roku (min. 1,1°C, średnia 14,1°C, maks. 33,3°C). Skrajne temperatury niosą ze sobą szczególną uciążliwość w pracy ujęć brzegowych i poddennych.

Opady atmosferyczne

Dolina rzeki Warty na odcinku badań (Poznań-Śrem) znajduje się w strefie klimatu umiarkowanego, który kształtowany jest głównie przez masy powietrza polarnomorskiego (59%). Pochodzą one znad północnej części Oceanu Atlantyckiego i napływają w okresie lata i jesieni, rzadziej zimą. Powietrze polarnokontynentalne napływające z sektora wschodniego występuje dwa razy rzadziej, przeważnie wiosną (28%). Powietrze arktyczne oraz zwrotnikowe napływa znacznie rzadziej, głównie zimą i wiosną (13%) (A. Woś, 1994).

Napływające masy powietrza o wysokiej wilgotności względnej kształtują opady atmosferyczne o różnym nasileniu i postaci. Opady atmosferyczne w porównaniu z innymi elementami meteorologicznymi są bardzo zmienne. Pomiędzy sumami miesięcznymi i rocznymi opadów dla obszaru badań notuje się duże różnice w poszczególnych latach. W celu dokonania szczegółowej charakterystyki opadów atmosferycznych dla obszaru badań, które mają duży wpływ na wody powierzchniowe i podziemne, zestawiono sumy miesięcznych opadów z wielolecia mierzonych na posterunkach w: Poznaniu, Mosinie, Brodnicy i Śremie.



Rys. 4. Porównanie sum rocznych opadów mierzonych na posterunkach w Poznaniu, Mosinie i Brodnicy w latach kalendarzowych 1985–2003 (dane: IMGW O/Poznań)

Fig. 4. Comparison of precipitation sums measured yearly on the posts in Poznań, Mosina and Brodnica in years 1985–2003 (data: IMGW O/Poznań)

Tabela 5. Sumy opadów atmosferycznych. Wartości średnie za lata 2001–2003 w mm (dane: IMGW O/Poznań)

Table 5. Precipitation sums. Average values from years 2001–2003 in mm (data: IMGW O/Poznań)

Miejscowość		Ι	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Х	XI	XII	Rok
Poznań	а	38	31	38	31	33	50	89	39	51	36	32	32	499
	b	55	63	51	37	71	68	133	76	113	46	51	48	552
	с	22	9	14	21	12	37	28	7	19	27	19	9	410
Mosina	а	41	38	38	38	28	68	76	49	46	53	36	36	546
	b	59	78	55	47	49	105	100	65	100	102	55	50	612
	с	24	10	13	32	15	45	34	22	18	23	26	13	425
Brodnica	а	33	28	38	30	24	57	75	52	39	45	28	29	478
	b	49	59	57	42	29	118	103	74	82	77	46	41	573
	с	20	5	11	15	19	14	38	36	14	20	17	12	353

a – średnia suma opadów atmosferycznych; b – najwyższa suma opadów atmosferycznych; c – najniższa suma opadów atmosferycznych

a - average precipitation sum; b - the highest precipitation sum; c - the lowest precipitation sum

Dla porównania sum rocznych opadów mierzonych na posterunkach w Poznaniu, Mosinie i Brodnicy w latach kalendarzowych 1985–2003 wykonano wykres słupkowy (rys. 4). Porównanie zestawionych danych podkreśla istnienie ścisłej korelacji dla przebiegu opadów atmosferycznych w wymienionych miejscowościach, wskazując na regionalny charakter suszy meteorologicznej, która miała miejsce w latach 1989–1992. Bardzo wyraźnie widoczny jest również spadek wielkości opadów w okresie badań terenowych (lata 2001–2003). Tak niskie wielkości opadów mogą wskazywać na pojawienie się nowej suszy meteorologicznej począwszy od 2003 r.

Dla porównania kształtowania się opadów atmosferycznych w okresie badań ujętych w niniejszej pracy zestawiono w tabeli 5 sumy opadów atmosferycznych, wyłącznie dla okresu badań terenowych (2001–2003) dla posterunków w rejonie Poznania, Mosiny i Brodnicy.

Na podstawie danych zestawionych w powyższej tabeli można zaobserwować, że najbardziej korzystny bilans opadów dla rozpatrywanego terenu występuje w Poznaniu i Mosinie, a nieco gorszy w Brodnicy.

Parowanie terenowe

Parowanie terenowe obejmuje wszystkie rodzaje parowania występujące na danym obszarze i podlega wpływom atmosferycznym (M. Gutry-Korycka, 1984; U. Soczyńska, 1997). W pracy, w celu wytypowania okresów, w których przeważało parowanie terenowe nad opadem, dla obszaru badań oparto się na wynikach uzyskanych przez M. Gutry-Korycką (U. Soczyńska, 1997). Gutry-Korycka wyznaczała średnie roczne sumy parowania terenowego w okresie wieloletnim z wykorzystaniem metody bilansu wodnego, obliczając średnie sumy roczne parowania na podstawie różnicy między średnimi rocznymi opadami i odpływami. Z rezultatów uzyskanych przez M. Gutry-Korycką wynika, że dla obszaru środkowej Wielkopolski średnia roczna suma parowania terenowego z wielolecia wynosi 500 mm/rok.

W okresie badań hydrogeochemicznych prowadzonych w ramach niniejszej pracy zaobserwowano obniżenie się opadów rocznych poniżej 500 mm w 2003 roku (rys. 4), a więc poniżej średniej rocznej sumy parowania terenowego dla całego badanego odcinka doliny rzeki Warty.

2.4. Rzeka Warta i jej dopływy w Pradolinie Warszawsko-Berlińskiej

Obszar badań położony jest w zlewni rzeki Warty, na odcinku swojego biegu od 247 km (ujęcie wód podziemnych "Dębina") do 291 km (ujęcie wód podziemnych "Przywale" w Śremie) (rys. 2 i 5). Rzeka Warta wypływa na wysokości około 380 m n.p.m. ze źródeł krasowych na Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej w Kromołowie (na wschód od Zawiercia) i uchodzi do rzeki Odry w Kostrzyniu na wysokości około 11 m n.p.m. (M. Grzesiak, 2003). Najważniejszym obiektem hydrotechnicznym w zlewni rzeki Warty, jest zbiornik retencyjny "Jeziorsko" (B. Przedwojski, 1998; W. Orłowski, 1999) z zaporą czołową w 484,3 km biegu rzeki, który ma pojemność całkowitą 202,8 mln m³ i użytkową 172,6 mln m³. Zbiornik ten wpływa na stany rzeki Warty aż do rejonu miasta Poznania.

Powierzchnia dorzecza Warty do wodowskazu w Śremie (292 km) wynosi 22 434,2 km², a do wodowskazu w Poznaniu (243,6 km, most Rocha) przyrasta o dalsze 3476,7 km² (H. Czarnecka, 1983).

Na odcinku Śrem–Poznań uśredniona wartość spadku podłużnego wynosi 0,184‰ (B. Przedwojski, 1993). W 291 km do 290 km, na prawym brzegu rzeki Warty, położone jest brzegowe ujęcie wód podziemnych "Przywale" dla miasta Śremu (rys. 2 i 5). Na wysokości miejscowości Mosina i Krajkowo, na lewym brzegu rzeki usytuowane jest ujęcie wód podziemnych "Mosina–Krajkowo" dla miasta Poznania (rys. 2 i 5). Lewobrzeżnymi dopływami rzeki Warty na tym odcinku, jest kanał Szymanowo–Grzybno oraz Kanał Mosiński (rys. 2). W południowej części Poznania, na lewym brzegu rzeki Warty, położone jest infiltracyjne ujęcie wody "Dębina" (rys. 2 i 5), na którego obszarze znajdują się liczne stawy infiltracyjne i zachowane starorzecza.

Kanał Szymanowo–Grzybno ma swój obszar źródliskowy na mokradłach w rejonie miejscowości Błociszewo. Jest to ciek uregulowany o długości 28,9 km i powierzchni zlewni 104,7 km². Kanał przepływa przez obszar zasobowy i ochronny ujęcia "Mosina–Krajkowo". W części pradolinnej zlewni kanał zmienił swój charakter z drenującego na infiltracyjny (traci wodę na rzecz warstwy wodonośnej), co spowodowane jest eksploatacją ujęcia "Mosina–Krajkowo".

Kanał Mosiński (Obra) jest największym lewobrzeżnym dopływem rzeki Warty na odcinku Poznań–Śrem. Uchodzi do rzeki Warty w miejscowości Mosina, w 265,1 km jej biegu, około 15 km na południe od Poznania. Dorzecze Kanału Mosińskiego należy do bardzo skomplikowanego systemu wodnego rzeki Obry. Spowodowane jest to tym, że okresowo w sposób zamierzony poprzez budowle hydrotechniczne wody mogą być kierowane na wschód (Kanałem Mosińskim) lub na zachód innymi kanałami Obry w Pradolinie Warszawsko-Berlińskiej. Wielkość zlewni jest zmienna i w czasie kierowania wszystkich wód Kanałem Mosińskim do Warty wynosi 2494,6 km², a podczas kierowania części odpływu Kanałem Kościańskim ku zachodowi zmniejsza swą powierzchnię w obrębie poznańskiego dorzecza Warty do 530,5 km². Obszar poznańskiego dorzecza Warty stanowi wraz z jej doliną podstawowe zaplecze dla zaopatrzenia w wodę aglomeracji Poznania (J. Przybyłek, 1995a).

Hydrologia rzeki Warty, Kanału Mosińskiego i kanału Szymanowo-Grzybno

Bezpośrednio na ujęcia wód podziemnych w dolinie rzeki Warty od Śremu do Poznania oddziałują: rzeka Warta, Kanał Mosiński oraz kanał Szymanowo–Grzybno (rys. 2 i 5). Z rzeką Wartą związane są największe wpływy wód powierzchniowych na stany, zasoby i jakość wód podziemnych wszystkich badanych ujęć. Oba wymienione kanały, które pozostają w zasięgu leja depresji ujęcia "Mosina–Krajkowo", mają istotny wpływ na kształtowanie się ilości i jakości wód podziemnych czerpanych z tego ujęcia.

Stany i przepływy wód rzeki Warty notowane są już od 1822 roku (W. Olejnik, 1995). Prace regulacyjne przeprowadzone w biegu rzeki Warty powyżej Poznania wpłynęły na kształtowanie się jej stanów i przepływów. W szczególności duże znaczenie przypisuje się obecnie zbiornikowi retencyjnemu "Jeziorsko", który poprawia stany i przepływy w okresie suszy i łagodzi fale powodziowe (A. Miler, 1999).

Zamieszczone w tabeli 6 wielkości, odnoszące się szczególnie do średnich wysokich przepływów (SWQ), wskazują na istnienie dużych wpływów zbiornika "Jeziorsko" na te przepływy w rejonie ujęcia w Poznaniu, a więc i w przekroju ujęć w Krajkowie i Śremie.

Przepływy charakterystyczne dla Kanału Mosińskiego oraz kanału Szymanowo-Grzybno przedstawiono w tabeli 7.

Kanał Szymanowo–Grzybno jest obiektem hydrologicznym, który ze względu na odwadnianie Wysoczyzny Kościańskiej intensywnie użytkowanej rolniczo stanowi zagrożenie dla jakości wód podziemnych, transportując zanieczyszczenia z tej wysoczyzny na teren leja depresji ujęcia "Mosina–Krajkowo" w pradolinie.

Tabela 6. Zestawienie przepływów charakterystycznych (m³/s) rzeki Warty w Poznaniu (A. Miler, 1999)

Table 6. Juxtaposition of the characteristic flows (m³/s) of the Warta River valley in Poznań (A. Miler, 1999)

Chanalitamiatrilia	Lata					
Charakterystyka –	1822–1997	1822–1987	1988–1997			
NNQ	11,5	11,5	32,5			
SNQ	32,5	32,1	39,5			
SSQ	96,6	97,2	87,4			
SWQ	435,0	449,0	201,0			
WWQ	1720,0	1720,0	359,0			

NNQ – najniższy z niskich przepływów; SNQ – średni niski przepływ; SSQ – średni przepływ; SWQ – średni wysoki przepływ; WWQ – najwyższy z wysokich przepływów

NNQ – the lowest flow from the lowest flows; SNQ – average low flow; SSQ – average flow; SWQ – average high flow; WWQ – the highest flow from the high flows

- Tabela 7. Przepływ charakterystyczny dla Kanału Mosińskiego i Szymanowo–Grzybno w m³/s (B. Przedwojski, 1994)
- Table 7. Flow characteristic of Mosiński and Szymanowo–Grzybno Canal in m³/s (B. Przedwojski, 1994)

Charakterystyka	Kanał Mosiński	Kanał Szymanowo–Grzybno
NNQ	0,28	0,0
SNQ	1,06	0,048
SSQ	50,6	0,386
SWQ	19,0	3,18
WWQ 1%	59,5	7,21

NNQ – najniższy z niskich przepływów; SNQ – średni niski przepływ; SSQ – średni przepływ; SWQ – średni wysoki przepływ; WWQ – najwyższy z wysokich przepływów

NNQ – the lowest flow from the lowest flows; SNQ – average low flow; SSQ – average flow; SWQ – average high flow; WWQ – the highest flow from the high flows

2.5. Obiekty badań w dolinie rzeki Warty

Infiltracyjne ujęcie wód podziemnych "Dębina" w Poznaniu

Ujęcie położone jest w administracyjnych granicach miasta Poznania, w lewobrzeżnej części doliny Warty w 247-251 km jej biegu (rys. 5). Założone zostało na początku XX wieku w kompleksie leśnym jako ujęcie wód gruntowych. Obecnie składa się z trzech równolegle położonych wzdłuż koryta rzeki Warty barier studni, z filtrami wbudowanymi w osady plejstoceńskiej serii żwirowo-piaszczystej. Studnie są podłączone do trzech rurociągów lewarowych i zasilane ze stawów infiltracyjnych, rozmieszczonych w trzech podstawowych rzędach. Między lewarami równolegle do rzeki Warty wybudowano stawy infiltracyjne. Najstarsze to stawy nr 1 i 2 (rys. 5) wykonane w części parkowej Dębiny w 1926 roku. W kolejnych latach pobudowano 32 stawy infiltracyjne o łącznej powierzchni 220 tys. m². Najmłodsze są stawy osłonowe położone prostopadle do rzeki Warty przy autostradzie A2, które wykonano w 2000 roku (rys. 5). Ujęcie znajduje się pod stała presją antropogeniczną związaną z rozwojem miasta Poznania, uprzemysłowionego Lubonia i oddanej do użytku w 2003 roku autostrady A2. Zagadnienia związane z eksploatacją ujęcia w różnych warunkach, jego ochroną oraz przewidywanymi skutkami budowy autostrady A2 i obiektów towarzyszących możemy odnaleźć w pracach: T. Błaszyk, J. Górski, 1993; J. Przybyłek, J. Górski, 1995; J. Przybyłek, 1995b; E. Liszkowska i in., 1998; M. Siepak i in., 2002; P. Niedzielski i in., 2002c; M. Siepak, P. Niedzielski, 2003; J. Zerbe, 2003; M. Siepak i in., 2004b; J. Przybyłek, 2004.

Zakłady Chemiczne "Luboń" S.A. w Luboniu

Zakłady Chemiczne w Luboniu położone są w dolinie rzeki Warty na S od Poznania w sąsiedztwie Wielkopolskiego Parku Narodowego. Od E granicę opisywanego terenu stanowi rzeka Warta, a od W jej starorzecza. Zakłady Chemiczne rozpoczęły swą działalność w 1914 roku. Głównymi produktami zakładu był superfosfat pylisty oraz kwas siarkowy. Po II wojnie światowej nastąpiła modernizacja i rozbudowa zakładu. Największą produkcję zakład osiągnął w latach osiemdziesiątych. Produkowano wtedy superfosfat pylisty, kwas siarkowy, kwas fluorowodorowy, fluorek glinu, fluoroboran potasu czy katalizator wanadowy. Obecnie Zakłady Chemiczne produkują między innymi nawozy sztuczne (głównie superfosfat), impregnaty do drewna i tkanin oraz kwas fluorowodorowy. Źródłami zanieczyszczeń wód podziemnych są obiekty przemysłowe na terenie Zakładów Chemicznych, likwidowane składowisko ługów pokrystalizacyjnych oraz nieczynne wysypisko odpadów komunalnych (T. Błaszyk, J. Górski, 1996; J. Przybyłek, 1996; M. Siepak i in., 2002; M. Siepak, P. Niedzielski, 2003; M. Siepak i in., 2003a).

Ujęcie "Mosina-Krajkowo"

Położone jest około 20 km na S od Poznania (rys. 2 i 5) na obszarze fragmentu Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej. W podłożu wodonośnych utworów Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej (GZWP nr 150), pasmem o szerokości kilku kilometrów, przebiega starsza jednostka hydrogeologiczna nazywana wielkopolską doliną kopalną (S. Dąbrowski, 1990), stanowiąca GZWP nr 144. W strefie nałożenia się osadów wodonośnych zaistniały najkorzystniejsze warunki w regionie poznańskim do budowy ujęcia wód podziemnych z możliwościami pozyskiwania dodatkowych zasobów poprzez infiltracje wód powierzchniowych z rzeki Warty. Obecnie ujęcie "Mosina–Krajkowo" składa się z ujęcia tarasowego (tzw. bariera tarasowa, rys. 5), eksploatowanego na tarasie nadzalewowym rzeki Warty od 1968 roku, o łącznej długości 6,3 km, oraz ujęcia brzegowego (tzw. bariera brzegowa, rys. 5), powstałego w 1982 roku w rejonie wsi Krajkowo, w sąsiedztwie lewego brzegu rzeki Warty, na jej tarasie zalewowym, o długości 1,9 km. Filtry studni pionowych mają długość od 12 do 18 m i umieszczone są na głębokości od 20 do 40 m p.p.t. w utworach wodonośnych wielkopolskiej doliny kopalnej. Ponadto przy Warcie, w Krajkowie, funkcjonuje studnia promienista, wybudowana w 273 km biegu rzeki, która ma 8 poziomych drenów, ułożonych na głębokości 5 m pod jej dnem. Woda ze wszystkich studni czerpana jest za pomocą pomp głębinowych i tłoczona systemem rurociągów na stację uzdatniania wody w Mosinie. Po uzdatnieniu woda wtłaczana jest do 12 zbiorników wody czystej na Wzgórzu Pożegowskim, skąd kierowana jest dwoma magistralami do sieci wodociagowej w Poznaniu (J. Górski, T. Błaszyk, 1991; J. Przybyłek, 1994; J. Górski i in., 1996).

Ujęcie "Przywale" w Śremie

Pierwsze komunalne ujęcie w Śremie oddano do użytku w 1908 roku przy ulicy Franciszkańskiej. Czerpało ono wodę ze zbiornika wód podziemnych, który stanowią osady nagromadzone w Pradolinie Warszawsko-Berlińskiej. W latach 60. XX wieku rozpoczęto budowę nowego ujęcia przy ulicy Parkowej, które włączono do eksploatacji w 1968 roku, a eksploatowano do 1990 roku. Eksploatację ujęcia "Przywale" (rys. 5) rozpoczęto od 1979 roku, włączając do eksploatacji trzy studnie nr I, II i III. Aktualnie na ujęciu czynnych jest 10 studni. Są to studnie zastępcze za pierwotnie wybudowane studnie (J. Górski i in., 1998a).





3. Zarys budowy geologicznej doliny rzeki Warty

Rzeka Warta w swoim obecnym biegu pomiędzy Śremem a Poznaniem wykorzystuje dwie wielkie formy dolinne: Pradolinę Warszawsko-Berlińską na odcinku Śrem–Mosina i przełomową dolinę Warty na odcinku Mosina–Poznań. Wymienione jednostki w sensie geomorfologicznym zostały już opisane w rozdziale 2. Obie formy dolinne wypełnione są osadami plejstocenu i holocenu. W ich podłożu występują ilaste osady górnego miocenu i pliocenu (serie iłów poznańskich), które zostały złożone w trzeciorzędowym epikontynentalnym zbiorniku sedymentacyjnym (M. Piwocki, 1992). Zakres niniejszej pracy odnosi się do badań wód podziemnych porowego środowiska hydrogeologicznego doliny rzeki Warty, która jest wyłącznie wytworem sedymentacji osadów w okresie czwartorzędu. Z tych względów nie dokonuje się opisu utworów starszych.

Powierzchniową budowę geologiczną dla całego rejonu badań zilustrowano na Mapie Geologicznej Polski w skali 1:200 000 (rys. 6).

Osady czwartorzędowe obszaru badań związane są z działalnością akumulacyjną lądolodów, a także z erozją i akumulacją wód lodowcowych w okresach glacjalnych oraz wód rzecznych w okresach interglacjalnych i interstadialnych.

Zlodowacenie południowopolskie

Najstarsze osady czwartorzędowe badanego obszaru, których poligenetyczne podłoże zostało ukształtowane przez erozję plejstoceńską, pochodzą z okresu zlodowacenia południowopolskiego (M. Piwocki, 1992; J. Chachaj, 1996; R. Chmal, 1997; J. Nowak, 2001). Są one reprezentowane przez gliny zwałowe, które zachowały się w spągu czwartorzędu jako szczątkowe płaty o kilkumetrowej miąższości. W niektórych częściach badanego obszaru występują resztki tych glin zwałowych w postaci bruku morenowego. Osady zlodowacenia południowopolskiego zalegają bezpośrednio na iłach i mułkach trzeciorzędowych.

Interglacjał wielki

W okresie interglacjału wielkiego (S. Dąbrowski, 1985, 1990; J. Chachaj, 1996; R. Chmal, 1997; J. Nowak, 2001; J. Górski, J. Przybyłek, 2003) rozwijały się procesy silnej erozji wgłębnej i bocznej, które doprowadziły do powstania rozległej struktury dolinnej o przebiegu wschód–zachód nazywanej wielkopolską doliną kopalną (wdk), wraz z systemem dolin towarzyszących.

W wyniku intensywnej erozji usunięte zostały utwory starszego czwartorzędu oraz częściowo utwory pliocenu i górnego miocenu. W efekcie dno doliny kopalnej w miejscu przecięcia się z nadległą doliną rzeki Warty występuje w przedziale rzędnych od 20 do 30 m n.p.m. W powstawaniu doliny kopalnej możemy wyróżnić dwa



Rys. 6. Mapa geologiczna doliny rzeki Warty od Poznania do Śremu, skala 1:200 000 (wg J.E. Mojskiego, 1982 – arkusz A Poznań i wg A. Makowskiej, 1985 – arkusz A Gniezno)
Fig. 6. Geological map of the Warta River valley in the region between Poznań and Śrem in the scale of 1:200 000 (after J.E. Mojski, 1982 – sheet A Poznań and after A. Makowska,

1985 – sheet A Gniezno)

etapy. Pierwszy etap związany jest z interglacjałem wielkim, w którym po okresie silnej erozji doszło do akumulacji osadów rzecznych (najpierw rzeki roztokowej, a później meandrującej). Drugi związany jest z transgresją lądolodu środkowopolskiego i schyłkiem interglacjału wielkiego, w którym doszło do akumulacji rzecznej i ostatecznego zasypania doliny. Pod względem litologicznym możemy wyróżnić piaski od drobnych do gruboziarnistych, żwiry, piaski ze żwirem, lokalnie mułki oraz iły o miąższości od 12 do 30 m. Przebieg doliny kopalnej w stosunku do prostopadłego do niej biegu rzeki Warty wyznacza krawędź północna, biegnąca na wysokości wsi Wiórek–Wiry, oraz krawędź południowa przebiegająca pomiędzy miejscowościami Czmoń–Radzewice.

Zlodowacenie środkowopolskie

Osady zlodowacenia środkowopolskiego (B. Krygowski, 1961; J. Chachaj, 1996; R. Chmal, 1997; J. Nowak, 2001) reprezentowane są przez szare gliny zwałowe oraz utwory piaszczyste. Miąższość szarych glin zwałowych waha się od 15 do 30 m. Gliny te stanowią dość ciągłe pokrywy, a tylko lokalnie stwierdza się w ich obrębie obecność osadów piaszczysto-żwirowych. Również forma Wału Pożegowskiego oraz część osadów budujących jego strukturę wewnętrzną pochodzą prawdopodobnie z okresu zlodowacenia środkowopolskiego. Nie ma wystarczających przesłanek do jednoznacznego określenia pozycji stratygraficznej glin zwałowych dla omawianego terenu (zlodowacenie Odry czy zlodowacenie Warty). J. Chachaj (1996), R. Chmal (1997), J. Nowak (2001), zaliczyli kompleks szarych glin zwałowych, występujących w krawędziach przełomowej doliny Warty i Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej, do zlodowacenia Warty. Podobny wiek należy przypisać glinom zwałowym, które w postaci płatów rozdzielają lokalnie osady doliny kopalnej od osadów Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej, w obrębie ujęcia "Mosina–Krajkowo" (przekroje geologiczne – rys. 7).

Interglacjał emski

Po recesji lądolodu zlodowacenia środkowopolskiego nastąpił okres ciepły – interglacjał emski (J. Chachaj, 1996; R. Chmal, 1997; J. Nowak, 2001). W okresie tym, podczas procesów erozyjno-akumulacyjnych związanych z funkcjonowaniem systemów rzecznych, doszło do częściowego zerodowania uprzednio zdeponowanych osadów moreny zlodowacenia środkowopolskiego. Rozwijała się również akumulacja osadów jeziornych w postaci gytii, torfów i mułków. Na badanym obszarze trudno jest wydzielić osady tego okresu, łączą się one bowiem w międzyglinowym kompleksie osadów piaszczysto-żwirowych z osadami kolejnego zlodowacenia.

Zlodowacenie północnopolskie

Podczas zlodowacenia północnopolskiego (W. Stankowski, 1981; J. Chachaj, 1996; R. Chmal, 1997; J. Nowak, 2001) ukształtowała się w przewadze współczesna rzeźba terenu. Rozpoczyna się ono wodnolodowcową sedymentacją piasków i żwirów, które zostały zdeponowane podczas okresu chłodnego, poprzedzającego właściwe zlodowacenie. W czasie tego zlodowacenia badany obszar znalazł się w strefie objętej lądolodem fazy leszczyńskiej oraz na przedpolu fazy poznańskiej. Dlatego po-

wstałe tu formy wcześniejszej, recesyjnej fazy podlegały kolejnej przebudowie pod wpływem wód roztopowych fazy następnej. Sedymentację fazy leszczyńskiej rozpoczynają osady reprezentowane przez piaski i żwiry wodnolodowcowe dolne. Największe rozprzestrzenienie spośród osadów fazy leszczyńskiej mają gliny zwałowe. Są one silnie piaszczyste o barwie żółtej lub jasnobrązowej, czasami siwe z żółtymi smugami. Ich miąższość wynosi na ogół od 2 do 5 m, a miejscami dochodzi do 10 m. Istotną rolę w procesie sedymentacji osadów i budowie form powierzchni terenu odegrały wody subglacjalne i anaglacjalne. Wody subglacjalne porozcinały obszar wysoczyzny systemem rynien subglacjalnych, sypiąc w ich obrębie formy ozów, a w okresie ablacji lądolodu kemy. Glacjał północnopolski reprezentowany jest również przez piaski i żwiry akumulacji szczelinowej, pokrywające znaczne powierzchnie Wału Pożegowskiego. Ze schyłkowym okresem fazy leszczyńskiej związana jest sedymentacja powierzchniowych piasków i żwirów wodnolodowcowych górnych. Osady te występują na obszarze wysoczyzn w postaci różnoziarnistych osadów piaszczystych z domieszką żwirów, barwy rdzawej i żółtej. Z postojem czoła lądolodu fazy poznańskiej związane jest nie tylko usypanie sandrów, ale także zapoczątkowany został rozwój Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej, która stała się głównym szlakiem odprowadzającym wody na zachód. Wody roztopowe, odprowadzane spod czoła lądolodu, rozmywały zdeponowane wcześniej osady (nie tylko poprzedniej fazy, ale również starsze), co doprowadziło do powstania głębokich rozcięć sięgających do osadów w stropie wielkopolskiej doliny kopalnej w rejonie pradoliny i doliny rzeki Warty. W wyniku tego procesu, fragmentarycznie w podłożu pradoliny zachowały się płaty środkowopolskich glin zwałowych. Tam, gdzie gliny zostały wyerodowane, powstały rozległe okna hydrogeologiczne, w których osady wielkopolskiej doliny kopalnej kontaktują się bezpośrednio z osadami pradoliny. W okresie tym, w wyniku wycofywania się czoła lądolodu z terenów Wielkopolski na północ, dochodziło do formowania się Pradoliny Toruńsko-Eberswaldzkiej. Na drodze erozji subglacjalnej i powierzchniowych odpływów wód roztopowych kształtuje się przełomowy odcinek rzeki Warty. W fazie poznańsko-pomorskiej oraz w późniejszym wistulianie formy pradolinne i dolina rzeki Warty ulegają dalszym przeobrażeniom. Rezultatem tych przekształceń jest uformowanie się kilku poziomów tarasowych rzeki Warty i jej dopływów oraz licznych starorzeczy, co szerzej przedstawiono już w opisie geomorfologicznym (rozdział 2).

Wykształcenie utworów czwartorzędowych w obrębie doliny Warty, Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej i wielkopolskiej doliny kopalnej przedstawiono na przekrojach geologicznych (rys. 7) ilustrujących wzajemne ułożenie warstw w rejonie ujęcia "Mosina–Krajkowo", na których również zobrazowano budowę sąsiednich wysoczyzn.





4. Charakterystyka hydrogeologiczna rejonów badań

4.1. Dolina Warty w rejonie ujęcia "Dębina" w Poznaniu

Czwartorzędowy zbiornik wód podziemnych doliny Warty ma wyraźnie charakter pasmowy. Zasięg zbiornika jest ograniczony do przestrzeni tarasy zalewowej pomiędzy tarasą Dolnej Wildy na zachodzie a krawędzią doliny od strony Starołęki na wschodzie. Dopiero na południowym zachodzie, w rejonie związanym ze zlewnią Strumienia Junikowskiego, osady wodonośne występują przekraczająco w stosunku do zasięgu tarasy zalewowej (J. Przybyłek, 1995a, 1997, 2004). Szerokość dolinnego zbiornika wód podziemnych wynosi 1100 m (rys. 8). Spąg warstwy wodonośnej zalega w przedziale rzędnych 38,0–42,0 m n.p.m. Zbiornik wodonośny ulega wyraźnemu spłyceniu w kierunku północnym (w stronę centrum Poznania), a strefa Dębiny-Lubonia stanowi najkorzystniejszy obszar hydrogeologiczny w dolinie przełomowej Warty na odcinku poznańskim. Jego podłoże stanowią utwory trzeciorzędowe – iły serii poznańskiej górnego miocenu. Zbiornik wypełniają osady



- **Rys. 8.** Przekrój hydrogeologiczny A–A' przez dolinę Warty w rejonie ujęcia "Dębina" w Poznaniu (S. Dąbrowski, J. Przybyłek, 1993)
 - 1– piaski; 2 gliny; 3 iły; 4 osady czwartorzędowe; 5 osady trzeciorzędowe; 6 strefa zafiltrowania otworu; 7 – położenie zwierciadła wody
- Fig. 8. Hydrogeological cross-section A–A' across the Warta River valley in the region of the "Dębina" wellfield in Poznań (S. Dąbrowski, J. Przybyłek, 1993)
 - 1 sands; 2 tills; 3 clays; 4 Quaternary sediments; 5 Tertiary sediments; 6 well screen; 7 ground water level
czwartorzędowe składające się z dwóch serii wiekowych: holoceńskiej i plejstoceńskiej. Miąższość osadów nie przekracza 20 metrów. Osady holoceńskie sięgają przeciętnie do głębokości od 4 do 8 m od powierzchni terenu. Litologicznie są bardzo zróżnicowane. Procentowo najwięcej jest piasków drobnoziarnistych. Jednak obok piasków drobnoziarnistych i średnioziarnistych oraz pyłowatych spotyka się również przewarstwienia mułków, wkładki torfów i namułów, a także zwęglone kawałki drewna. Barwa osadów holoceńskich zmienia się od jasnożółtej do odcieni rdzawych i ciemnobrązowych. Osady tworzące podłoże stawów infiltracyjnych należą do asocjacji facjalnej nizinnej rzeki meandrującej (J. Przybyłek, J. Wojewoda, 1996). Osady plejstoceńskie, zalegające w spągowej części dolinnego zbiornika wodonośnego, są bardziej jednorodne i stanowią je w przewadze piaski średnioziarniste i gruboziarniste, miejscami z domieszką żwirów lub nawet wyłącznie żwiry z otoczakami. W południowej części ujęcia występują cienkie warstewki osadów ilasto-gliniastych, powodujących lokalne rozwarstwienie serii wodonośnej na partie o zróżnicowanym w pionie ciśnieniu hydrostatycznym w warunkach eksploatacji ujęcia. Wiercenia badawcze wykonane w dnie rzeki Warty wykazały, że część jej koryta, która przylega do brzegu starołęckiego, jest wycięta w iłach serii poznańskiej górnego miocenu (rys. 8) (J. Przybyłek, 1995b, 1997).

Jak podaje J. Przybyłek (1997), dla całego ujęcia maksymalna wartość współczynnika filtracji wynosi $k_{max} = 18,32 \text{ m/h} = 5 \times 10^{-3} \text{ m/s}$, minimalna $k_{min} = 0,34 \text{ m/h} = 9,5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, a wartość średnia $k_{\text{sr}} = 2,82 \text{ m/h} = 7,8 \times 10^{-4} \text{ m/s}$. Utwory wodonośne w Dębinie cechują się dobrą i bardzo dobrą przepuszczalnością, stanowiąc doskonałe złoże filtracyjne dla pozyskiwania wód podziemnych z zasilania naturalnego (dopływ gruntowy, wymuszona infiltracja z koryta Warty) i sztucznego (infiltracja ze stawów). Na prędkość filtracji w poszczególnych porach roku duży wpływ ma temperatura wody powierzchniowej, która waha się od 3 do 24°C.

O warunkach krążenia wód podziemnych uformowanych w rejonie infiltracyjnego ujęcia w Dębinie decydują następujące czynniki:

- intensywność pobierania wody przez system studni wierconych podłączonych do lewarów,
- stany rzeki Warty oraz infiltracja wód z jej koryta,
- dopływ wód gruntowych do obszaru ujęcia od strony krawędzi doliny Warty,
- infiltracja wód ze stawów do warstwy wodonośnej (przesączanie przez strefę aeracji lub filtracja w strefie nasycenia pod stawami),
- dopływ od południa strumienia wód gruntowych związanego z przebiegiem doliny Warty.

Bilanse uzyskiwane na modelach numerycznych (J. Przybyłek, M. Kostecki, 1994; M. Kostecki, 2000) wykazały zmienne proporcje składników zasilania ujęcia. Ujęcie jest zasilane poprzez sztuczną infiltrację ze stawów (60%–75%), do których pompowana jest woda z rzeki Warty oraz na drodze infiltracji brzegowej z koryta rzeki (16%–28%), jak również wodą gruntową napływającą spod zabudowy miasta Lubonia i Poznania (8%–12%). Proporcje składników zasilania są zależne od stanów rzeki Warty, warunków klimatycznych oraz natężenia poboru wody z ujęcia, co stanowi o stopniu komplikacji interpretacji hydrogeochemicznej (M. Siepak i in., 2004c).

4.2. Dolina Warty w rejonie Zakładów Chemicznych w Luboniu

Dolinny zbiornik wodonośny w przedmiotowej części badań ma szerokość od 800–1300 m. Wypełniają go osady czwartorzędowe o miąższości od 4 do 20 m (rys. 9) (J. Przybyłek, J. Wojewoda, 1996). Osady holoceńskie występują do głębokości 4–8 m, a miejscami nawet do 10 m p.p.t. Cały kompleks utworów holoceńskich jest zróżnicowany. W przewadze są to piaski drobnoziarniste, lokalnie średnioziarniste. W dolnej części zbiornika zalegają osady plejstoceńskie. Są one stosunkowo jednorodne i składają się z piasków średnio- i gruboziarnistych, przewarstwionych żwirami. Osady wodonośne są nagromadzone na podłożu iłów serii poznańskiej trzeciorzędu. Niektóre partie środowiska geologicznego, w strefie oddziaływania istniejących tu ognisk zanieczyszczeń, uległy przeobrażeniu antropogenicznemu polegającemu na scementowaniu luźnych utworów piaszczysto-żwirowych. Strefy cementacji występują głównie w podłożu wylewiska ługów pokrystalizacyjnych (otwory J i J1). Scementowana jest również warstwa piasków w rejonie otworów L i L1 oraz Z1 i Z2 (M. Siepak i in., 2003a). Opisywaną sytuację stref cementacji osadów przedstawiono na przekrojach hydrogeologicznych (rys. 9 i 39).



Rys. 9. Przekrój hydrogeologiczny E–E' przez dolinę Warty w rejonie Zakładów Chemicznych w Luboniu

1 – odpady (ługi pokrystalizacyjne); 2 – piaski drobno- i średnioziarniste; 3 – piaski gruboziarniste; 4 – piaski scementowane (piaskowiec antropogeniczny); 5 – iły; 6 – osady czwartorzędowe; 7 – osady trzeciorzędowe; 8 – strefa zafiltrowania otworu; 9 – położenie zwierciadła wody

Fig. 9. Hydrogeological cross-section E–E' across the Warta River valley in the region of the Chemical Plants in Luboń

1 – wastes (post-crystallisation leachate); 2 – fine- and medium-grained sands; 3 – coarse-grained sands; 4 – cemented sands (anthropogenic sandstone); 5 – clays; 6 – Quaternary sediments; 7 – Tertiary sediments; 8 – well screen; 9 – water table

Poza omówionymi rejonami cementację osadów stwierdzono również na północ od składowiska ługów pokrystalizacyjnych, w rejonie otworów F i F1. Zjawisko cementacji osadów można wiązać z krążeniem silnie zmineralizowanych roztworów. Strefowa cementacja osadów pogorszyła cechy przepuszczalności uprzednio luźnych utworów wodonośnych, komplikując zarazem lokalne warunki przepływu wód podziemnych. W rozpatrywanym rejonie badań występuje jedna warstwa wodonośna o swobodnym zwierciadle wody, które uzależnione jest od wahań stanu wody w rzece. Warta jest tutaj rzeką drenującą, jednak w okresach wysokich stanów może mieć okresowo charakter infiltrujący.

Na terenie badań warstwa wodonośna podatna jest na zanieczyszczenia z powierzchni terenu ze względu na brak w nadkładzie utworów nieprzepuszczalnych. Warstwa wodonośna opisywanego obszaru charakteryzuje się dobrymi parametrami hydrogeologicznymi; współczynnik filtracji k = $1 \cdot 10^{-3}$ m/s oznaczono metodą Paramex (M. Marciniak i in., 1999), natomiast współczynnik filtracji utworów scementowanych jest niski i wynosi zaledwie 2,4 $\cdot 10^{-5}$ m/s.

4.3. Dolina Warty w rejonie ujęcia "Mosina-Krajkowo"

W rejonie miejscowości Mosina i Krajkowo częściowo nakładają się na siebie w obrębie czwartorzędowego piętra wodonośnego dwa główne zbiorniki wód podziemnych środkowej Wielkopolski:

- Pradolina Warszawsko-Berlińska GZWP nr 150,
- wielkopolska dolina kopalna (wdk) GZWP nr 144.

Na przekrojach geologicznych umieszczonych w rozdziale 3 (rys. 7) zilustrowano budowę osadów czwartorzędowych we wzajemnej relacji wiekowej oraz w odniesieniu do podłoża podczwartorzędowego.

W profilu poziomu pradolinnego (GZWP nr 150) można wyróżnić dwie serie osadów wodonośnych. Część dolna profilu, związana z sedymentacją fluwioglacjalna, zbudowana jest z gruboziarnistych osadów piaszczysto-żwirowych. Część górna osadów profilu, związana z sedymentacją fluwialną, zbudowana jest z piasków drobno- i średnioziarnistych. Miąższość osadów poziomu pradolinnego wynosi od kilku metrów na glinach zwałowych do 25 m w strefach przegłębień (rys. 7 i 10). Na wyniesieniach glin zwałowych, rozdzielających utwory Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej od utworów wdk, lokalnie brak utworów fluwioglacjalnych. W profilu wielkopolskiej doliny kopalnej (interglacjał wielki) podobnie wyróżnić można dwa zespoły osadów (rys. 7). Część dolna profilu doliny kopalnej wykształcona jest w postaci osadów gruboziarnistych. Osady te związane są z sedymentacją fluwioglacjalną, ku górze przechodząc w piaski średnio- i drobnoziarniste związane z sedymentacją fluwialną. Najwyższa część osadów doliny kopalnej wykształcona jest w postaci piasków pylastych. Miąższość utworów wodonośnych doliny kopalnej wynosi średnio 21 m (rys. 7 i 10). W centralnej części obszaru badań poziom wdk izolowany jest od poziomu pradoliny serią glin zwałowych o miąższości od kilku do 18 m (rys. 10). Lokalnie występują utwory zastoiskowe w postaci piasków pylastych i mułków osadzone w strefach rozmycia glin zwałowych. Zwier-



Rys. 10. Przekrój hydrogeologiczny F–F' przez ujęcie "Mosina–Krajkowo" (J. Przybyłek, 1995b)

1 – piaski i żwiry; 2 – gliny; 3 – iły; 4 – numer otworu; 5 – położenie zwierciadła wody; 6 – strefa zafiltrowania otworu; 7 – osady czwartorzędowe; 8 – osady trzeciorzędowe

Fig. 10. Hydrogeological cross-section F–F' across the "Mosina–Krajkowo" wellfield (J. Przybyłek, 1995b)

1 - sands and gravels; 2 - tills; 3 - clays; 4 - well number; 5 - ground water level; 6 - well screen;

7 - Quaternary sediments; 8 - Tertiary sediments

ciadło wody w poziomie wielkopolskiej doliny kopalnej w rejonach okien hydrogeologicznych ma charakter swobodny, a naporowy w rejonach występowania stropu w postaci glin zwałowych (rys. 10).

Miąższość osadów wodonośnych wzdłuż wykonanych barier studni ujęcia brzegowego i tarasowego wynosi maksymalnie do 44 m, a wartość współczynnika filtracji waha się od 1,6 × 10^{-4} do 9,1 × 10^{-4} m/s. Czwartorzędowe piętro wodonośne podścielają w przewadze iły serii poznańskiej górnego miocenu – trzeciorzęd (J. Przybyłek, 1995b).

Dynamika wód podziemnych w rejonie wyspy "krajkowskiej" kształtowana jest przez:

- stany wód powierzchniowych (rzeki Warty i kanału ochronnego) (M. Kostecki, 2000),
- pobór wody z bariery brzegowej i ze studni promienistej,
- pobór wody z sąsiedniej bariery tarasowej.

Na tym odcinku badań studnie pionowe bariery brzegowej zasilane są wodami mieszanymi: z dopływu infiltracyjnego z rzeki i dopływu wód podziemnych dalekiego krążenia od strony krawędzi pradoliny, natomiast studnia promienista praktycznie w 100% zasilana jest wodami z infiltracji rzecznej.

4.4. Dolina Warty w rejonie ujęcia "Przywale" w Śremie

Zbiornik wód podziemnych stanowi warstwa wodonośna o miąższości od 20 do 24 m wzdłuż biegu koryta Warty (rys. 11). W kierunku wschodnim od rzeki rozciągłość warstwy wodonośnej jest rozległa i wynosi od 2 do 3 km w granicach pradoliny, natomiast ograniczona jest od zachodu, gdzie znajduje się krawędź Wysoczyzny Kościańskiej (J. Górski i in., 1998a).

Górna część osadów, których wiek odpowiada epoce holocenu, zbudowana jest z utworów fluwialnych, w przewadze piasków drobnoziarnistych, niekiedy mulastych z występowaniem materii organicznej o niskiej zawartości węglanów oraz obniżonym odczynie pH na skutek rozkładu substancji organicznych. Piaski średnioziarniste występują również w górnej części osadów, ale w niewielkich ilościach. Dolna część osadów wodonośnych zbudowana jest z utworów fluwioglacjalnych, z przewagą gruboziarnistych piasków, żwirów oraz piasków ze żwirem. Utwory te cechują się wysoką zawartością węglanów i brakiem substancji organicznej w ich składzie (J. Górski i in., 1998a).

W układzie hydrostrukturalnym na podkreślenie zasługuje występowanie na głębokości od 7 do 10 metrów przewarstwień w postaci mułków i piasków pylastych w rejonie północnym ujęcia "Przywale" (rys. 11). Przewarstwienia te mogą "ekranować" dolną część warstwy wodonośnej od bezpośredniej infiltracji wody





- 1 piaski drobnoziarniste; 2 piaski średnio- i gruboziarniste; 3 iły; 4 osady czwartorzędowe;
- 5 osady trzeciorzędowe; 6 położenie zwierciadła wody; 7 strefa zafiltrowania otworu
- Fig. 11. Hydrogeological cross-section H–H' across the wellfield in Srem
 - 1 fine-grained sands; 2 medium and coarse-grained sands; 3 clays; 4 Quaternary sediments;
 - 5 Tertiary sediments; 6 ground water level; 7 well screen

z koryta rzeki Warty i jednocześnie wydłużać drogę infiltracji oraz stwarzają możliwość kaptażu wód podziemnych z obszaru lewobrzeżnej doliny do ujęcia wody (J. Górski i in., 1998a).

Wartości współczynnika filtracji, uzyskane na podstawie wyników próbnych pompowań ze studni, ujmujących utwory wodonośne filtrami zabudowanymi w dolnej części warstwy, wynoszą od 1,3 do 5,7 m/h (3,6 × $10^{-4} - 1,5 \times 10^{-3}$ m/s), a przewodność warstwy wodonośnej od 30 do 134 m²/h (średnia z 13 studni: T = 65,88 m²/h).

Studnie ujęcia "Przywale" położone są na odcinku 1 km wzdłuż prawego brzegu rzeki Warty, w odległości kilkudziesięciu metrów od jej koryta. Według wykonanych obliczeń bilansu zasilania ujęcia "Przywale" na modelu numerycznym w 1998 roku (J. Przybyłek, M. Kostecki, 1998) stwierdzono, że 53% wody pochodzi z infiltracji z Warty, a łącznie 85% zasilania związane jest z czynnikami zdeterminowanymi w granicach wpływu ujęcia (infiltracja wód powierzchniowych, infiltracja efektywna opadów, zasoby statyczne i dynamiczne zmienne związane z wezbraniami rzeki). Dopływ gruntowy zewnętrzny, z dróg dalekiego krążenia od strony krawędzi Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej, wynosi zaledwie15%.

5. Ogniska zanieczyszczeń wód podziemnych

Na terenie badań możemy wyróżnić obszarowe, punktowe oraz liniowe ogniska zanieczyszczeń, które charakteryzują się zróżnicowanym oddziaływaniem na wody podziemne.

Ogniska obszarowe

Źródło zanieczyszczeń wód podziemnych infiltracyjnego ujęcia "Dębina" w Poznaniu stanowią ścieki miejskie mogące pochodzić z sieci kanalizacyjnej aglomeracji miasta Poznania oraz miasta Lubonia. Spowodowane jest to tym, że część istniejącej kanalizacji miejskiej jest przestarzała i nieszczelna. Dopływ zanieczyszczeń do ujęcia obserwuje się z wodami gruntowymi: od strony W (zabudowa miasta Poznania, dzielnica Dębiec), od strony E (zabudowa miasta Poznania, dzielnica Starołęka oraz Marlewo) i od strony S oraz SW (zabudowa miasta Lubonia) (J. Przybyłek, J. Górski, 1995; J. Górski i in., 2001a, 2002a).

Kolejne źródła zanieczyszczeń wód piętra czwartorzędowego doliny rzeki Warty związane są z uprzemysłowionymi terenami Lubonia. Na lewym brzegu rzeki znajdują się Zakłady Chemiczne Luboń S.A. oraz Wielkopolskie Przedsiębiorstwa Przemysłu Ziemniaczanego S.A. (rys. 12). Obok terenu zwartej zabudowy samych Zakładów (tereny silnie zdegradowane), emisji gazowych i pyłowych, największe zagrożenie dla wód podziemnych związane jest z wylewiskiem ługów pokrystalizacyjnych pochodzących z Zakładów Chemicznych (co szerzej opisano w rozdziale 11.2) oraz polami irygacyjnymi. Pola te położone są w zakolu rzeki Warty, na prawym jej brzegu, powyżej ujęcia "Dębina", gdzie do lat 90. odprowadzano ścieki z Zakładów Ziemniaczanych. Należy tutaj podkreślić, że ogniska zanieczyszczeń nie posiadały zabezpieczeń przed migracją zanieczyszczeń do wód podziemnych, a instalacja służąca do odprowadzania ścieków na pola irygacyjne charakteryzowła się niewielką sprawnością.

Dla ujęcia "Mosina–Krajkowo" zagrożenie obszarowe stanowi zabudowa miejska oraz wiejska. Wpływ tych terenów na wody podziemne związany jest przede wszystkim z częściowym ich skanalizowaniem bądź brakiem kanalizacji. Procent ludności korzystającej z systemu kanalizacji sanitarnej w większych miejscowościach położonych w rejonie ujęcia wynosił na dzień 31.12.2001 roku w Puszczykowie 14,6%, Mosinie 20,1% oraz Kórniku 47,6% (K. Kruszka, 2002). Kolejnym źródłem zanieczyszczeń są tereny użytkowane rolniczo. Na obszarach pól uprawnych główne zagrożenie dla wód podziemnych związane jest z nadmiernym stosowaniem nawozów naturalnych (stałych i ciekłych) oraz sztucznych, jak i środków ochrony roślin.

Zagrożenie obszarowe dla ujęcia wód podziemnych w Śremie stanowić może zabudowa miejska, która sąsiaduje z ujęciem od strony S i SE. W obrębie strefy zasilania ujęcia znajduje się zabudowa lewobrzeżna miasta, jest to głównie zabudowa domów jednorodzinnych. Również na lewym brzegu rzeki Warty zlokalizowana jest oczyszczalnia ścieków. Południowa część miasta charakteryzuje się zabudową zwartą z budownictwem wielopiętrowym, natomiast na pozostałym obszarze miasta występuje luźna zabudowa miejska. Większość miasta jest skanalizowana (86,7% – stan na dzień 31.12.2001 roku) i wyposażona w system kanalizacji rozdzielczej (K. Kruszka, 2002). W Śremie bezpośrednio z ujęciem wód podziemnych od strony wschodniej sąsiadują ogródki działkowe. Na części działek znajduje się letnia zabudowa i są tam niewielkie szamba. Prowadzona na działkach uprawa odbywa się przy stosowaniu nawożenia mineralnego i środków chemicznej ochrony roślin. Część działkowiczów prowadzi również kompostowanie odpadów roślinnych. Wszystko to sprawia, że teren ogródków działkowych wpływa negatywnie na jakość wód podziemnych.

Ogniska punktowe i małopowierzchniowe

Na terenie badań, głównie w obrębie obszarów zabudowanych, występują ogniska zanieczyszczeń punktowych oraz małopowierzchniowych, związane z różnorodną działalnością bytową i przemysłową.

W sąsiedztwie ujęcia w Dębinie do głównych ognisk punktowych możemy zaliczyć ogródki działkowe położone na lewym brzegu rzeki Warty. Uprawa roślinności odbywa się przy stosowaniu nawożenia mineralnego i środków chemicznych. Ponadto w sąsiedztwie ogródków znajdują się dwa zrekultywowane składowiska odpadów komunalnych (rys. 12). Zagrożenie mogą stanowić również różnego rodzaju dzikie wysypiska (głównie przy zabudowie gospodarczej).

Na S od ujęcia, na terenach Zakładów Ziemniaczanych, znajdowały się różne obiekty technologiczne, takie jak: osadniki, zbiorniki do magazynowania skrobi, doły szlamowe czy kotłownia. Punktowymi źródłami zanieczyszczeń dla wód podziemnych na terenie Zakładów Chemicznych są obiekty przemysłowe, składowane na powierzchni terenu surowce i odpady poprodukcyjne, rampy wyładowcze, zbiorniki kwasów, wylewisko ługów pokrystalizacyjnych położone na S od tych Zakładów oraz nieczynne od 1991 roku wysypisko odpadów między Zakładami Chemicznymi a dolną częścią dużego starorzecza, po W stronie Zakładów (T. Błaszyk, J. Górski, 1996).

Do głównych ognisk punktowych w rejonie ujęcia "Mosina–Krajkowo" należy zaliczyć między innymi: oczyszczalnie ścieków, stację paliw, większe gospodarstwa hodowlane w Sowińcu, Rogalinie i Grzybnie oraz wysypiska śmieci (rys. 12). Największe zagrożenie dla wód podziemnych stanowią tzw. "dzikie" wysypiska odpadów, nad którymi nie ma żadnej kontroli, trudno jest nawet ocenić ilość i rodzaj zdeponowanych tam odpadów. Z rolnictwem wiążą się różnego rodzaju magazyny pasz (np. kiszonek), pryzmy obornika lub wylewiska gnojowicy. Odcieki z takich składowisk mogą przedostawać się do warstwy wodonośnej, szczególnie tam, gdzie brak jest jakichkolwiek zabezpieczeń.

Na jakość wód podziemnych w Śremie może wpływać również tzw. "dzikie" składowisko odpadów zlokalizowane na obszarze zajętym obecnie przez ogródki działkowe. W rejonie zasilania ujęcia znajdują się także dwa dawne wysypiska odpadów (przy ul. Parkowej i przy drodze Poznań–Śrem), których eksploatacja zo-



Rys. 12. Główne ogniska zanieczyszczeń w dolinie i sąsiedztwie rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem

1 – gospodarstwa rolne; 2 – oczyszczalnie ścieków; 3 – zakłady przemysłowe; 4 – składowiska surowców rolniczych; 5 – składowiska surowców przemysłowych; 6 – stacja paliw płynnych; 7 – składowiska odpadów komunalnych

- **Fig. 12.** The main pollution sources in the valley and in the surroundings of the Warta River between Poznań and Śrem
 - 1 farms; 2 sewage treatment plants; 3 industrial plants; 4 agricultural materials landfill;
 - 5 industrial materials landfill; 6 oil, fuel station; 7 municipal wastes landfill

stała zakończona w latach 60. i 70., a teren wysypisk zrekultywowano. Na lewym brzegu rzeki Warty, na wysokości ujęcia wody, wybudowana została oczyszczalnia ścieków komunalnych. Ścieki, które przesyłane są do oczyszczalni, poddawane są oczyszczaniu mechanicznemu i biologicznemu, po czym trafiają do rzeki Warty. Teren oczyszczalni ścieków może stanowić zagrożenie dla ujęcia, a występujące warunki hydrogeologiczne umożliwiają przenikanie zanieczyszczonych wód pod korytem rzeki Warty w rejon ujęcia (J. Górski i in., 1998a). Większość uciążliwego dla środowiska przemysłu znajduje się na terenie miasta Śremu, poza strefą zasilania ujęcia, dzięki czemu nie stanowi większego zagrożenia dla ujęcia.

Ogniska liniowe

W rejonie badań możemy wyróżnić ogniska liniowe, są to głównie utwardzone drogi o charakterze krajowym, lokalnym i regionalnym (rys. 12). Zagrożenie z ich strony wzrasta, gdy przebiegają w strefie zasilania ujęć lub przez ujęcie. Przykład kolizji ze środowiskiem może stanowić autostrada A2, która przecina ujęcie "Dębina" na dwie części. Zagrożeniem dla wód podziemnych ujęcia "Dębina" jest również Droga Dębińska oraz ulica Dolna Wilda (rys. 5). Narastające stopniowo natężenie ruchu na szlakach komunikacyjnych stwarza poważne zagrożenia dla wód podziemnych. Istnieje także niebezpieczeństwo skażenia wód środkami zimowego utrzymania dróg oraz zanieczyszczenia powietrza i gleby w sąsiedztwie dróg.

Trudno jednoznacznie ocenić źródła antropogeniczne mikroskładników na podstawie wcześniej prowadzonych badań, poprzedzających aktualne rozpoznanie. W dalszej części niniejszej pracy podjęto próbę wskazania głównych ognisk zanieczyszczeń arsenem, antymonem i selenem wód podziemnych w rejonie przeprowadzonych badań.

Główne ogniska zanieczyszczeń w dolinie rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem naniesiono na rysunku 12.

6. Absorpcyjna spektrometria atomowa z techniką generowania wodorków w badaniach środowiska hydrogeologicznego

Absorpcyjna spektrometria atomowa

Absorpcyjna spektrometria atomowa (ang. Atomic Absorption Spectrometry -AAS) jest metodą analityczną opartą na zjawisku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Zgodnie z prawem Kirchhoffa atomy absorbują promieniowanie o tej samej długości fali, jakie emitują w stanie wzbudzonym. Jeśli przez ośrodek zawierający wolne atomy pierwiastka (w stanie gazowym) przechodzi wiązka promieniowania monochromatycznego o długości fali odpowiadającej emitowanej w stanie wzbudzonym, to część promieniowania zostaje zaabsorbowana przez atomy oznaczanego pierwiastka. Wielkość absorpcji jest proporcjonalna do ilości atomów obecnych w ośrodku. Użycie odpowiedniego źródła promieniowania oraz prawidłowy wybór długości fali pozwala na selektywne oznaczanie zawartości danego pierwiastka w obecności innych atomów (M. Pinta, 1977; J. Garaj, 1981; P. Niedzielski i in., 1996; E. Bulska, 1996; B. Welz, M. Sperling, 1999). Metoda AAS mimo bezsprzecznych zalet zarówno z atomizacją płomieniową, jak i z atomizacją w kuwecie grafitowej nie zawsze może być z powodzeniem stosowana do oznaczeń próbek środowiskowych, szczególnie dla niskich stężeń pierwiastków (poniżej 1 ng/mL). Należy podkreślić, że w przypadku próbek środowiskowych zaznaczają sie silne interferujące wpływy matrycy, trudnej do usunięcia dla oznaczeń pierwiastków lotnych, tym samym pogarsza się precyzja i dokładność otrzymywanych wyników. Dlatego ważne stało się opracowanie techniki łatwego oddzielenia oznaczanego pierwiastka od matrycy, bez utraty przy tym prostoty oznaczeń metodą AAS (bądź innej metody spektroskopowej), przy zapewnieniu granicy wykrywalności na poziomie stężeń poniżej 1 ng/mL (M. Siepak i in., 2001a; P. Niedzielski i in., 2002d).

Technika generowania lotnych wodorków

Techniką pozwalającą wyeliminować wyżej wymienione trudności stała się technika generowania lotnych wodorków przy redukcji silnym reduktorem (Zn/H⁺, Mg/Ti³⁺/H⁺, Al/H⁺, SnCl₂, NaBH₄). Pierwszy technikę generowania wodorków zaproponował Holak (W. Holak, 1996), który w celu oznaczenia As wykorzystał metodę Marsha do generowania arsenowodoru w połączeniu z AAS. Od tego momentu rozpoczął się szybki rozwój techniki opartej na generowaniu lotnych wodorków w analizie śladowej metodą AAS (S. Garboś, 1995). Technikę tę opisano między innymi w monografii (J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995) oraz w opracowaniach przeglądowych (P. Niedzielski i in., 2001b; E.H. Evans i in., 2002).

Generowanie lotnych wodorków przeprowadza się najczęściej w układzie składającym się z pętli reakcyjnej, do której wprowadza się próbkę, kwas i odczynnik redukujący. W wyniku reakcji pomiędzy kwasem i odczynnikiem redukującym, powstaje wodór in statu nascendi, który powoduje redukcję jonów pierwiastków (Me^{m+}), w wyniku czego powstają lotne wodorki. Gazowe produkty, po oddzieleniu od mieszaniny poreakcyjnej, za pomocą obojętnego gazu nośnego (Ar, rzadziej He) kierowane są do układu atomizacji (AFS, AAS) lub wzbudzenia (ICP, MIP) (M. Pinta, 1977; B. Welz, M. Sperling, 1999; S. Garboś, 1999).

Ważnym czynnikiem w technice generowania wodorków jest stężenie lub rodzaj użytego reduktora. Stężenie reduktora jest zależne od metody generowania wodorków oraz stężenia kwasu. Najczęściej stosowanym reduktorem jest tetrahydroboran(III) sodu (S. Garboś, 1999). Oprócz tetrahydroboranu(III) sodu jako reduktora w metodzie generowania wodorków wykorzystuje się Zn/H⁺, Al/H⁺, Mg/Ti³⁺/H⁺ lub SnCl₂ (F. Laborda i in., 2002).

Podczas generowania lotnych wodorków dla niektórych pierwiastków ważny jest ich stopień utlenienia. Do redukcji pierwiastków z wyższego na niższy stopień utlenienia można stosować roztwory tiomocznika (J. Bowman i in., 1997), L-cysteiny (A.G. Howard, C. Salou, 1996), jodku potasu (S. Nielsen, E.H. Hansen, 1997), kwasu askorbinowego (A.G. Howard, C. Salou, 1996), chlorowodorku hydroksyloaminy, kwasu chlorowodorowego (S. Nielsen, E.H. Hansen, 1997), bromku potasu (M. Thompson i in., 1981), jak i ich mieszanin (G. Damkröger i in., 1997).

Najczęściej stosowanym kwasem w technice generowania wodorków jest kwas chlorowodorowy (M. Thompson i in. 1981), można także stosować kwas cytrynowy, szczawiowy, winowy (C. Rondon i in., 1995), fosforowy, azotowy (M. Veber i in., 1994) i cytrynian. Najlepszym kwasem do oznaczeń specjacyjnych jest ten, dla którego różnica pomiędzy sygnałem dla oznaczanego pierwiastka na wyższym stopniu utlenienia (As(V), Sb(V), Se(VI)), a sygnałem dla pierwiastka na niższym stopniu utlenienia (As(III), Sb(III), Se(IV)), jest największa (P. Niedzielski, J. Siepak, 1998; P. Niedzielski i in., 1999a,b).

Układy generowania wodorków

Zasadniczo możemy wyróżnić następujące rodzaje układów do generowania wodorków:

- układ przepływowy ciągły (ang. continuous flow), który wykorzystano w niniejszej pracy (S. Garboś, 1995, 1999),
- układ periodyczny (ang. batch system) (S. Garboś, 1995; B. Welz, M. Sperling, 1999),
- układ wstrzykowy (B. Karlberg, G.E. Pacey, 1994; S. Garboś, 1999; B. Welz, M. Sperling, 1999).

Atomizacja wygenerowanych wodorków

W połączeniu z systemem generowania wodorków wykorzystywane są trzy rodzaje atomizerów:

- atomizery płomieniowe (dyfuzyjny płomień Ar/H₂/O₂),
- kuwety kwarcowe ogrzewane zewnętrznie, co wykorzystano w niniejszej pracy,
- elektrotermicznie ogrzewane kuwety grafitowe.

Metody zatężania lotnych wodorków

Ze względu na potrzeby ciągłego obniżenia granic wykrywalności opracowano różne metody zatężania lotnych wodorków:

- metoda wymrażania wodorków polega na kriogenicznej kondensacji wygenerowanych lotnych wodorków w U-rurce, zanurzonej w ciekłym azocie (S. Cabredo i in., 1998),
- metoda gromadzenia wydzielonych wodorków w naczyniach ciśnieniowych lub balonach (J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995),
- współstrącanie z wodorotlenkiem lantanu lub żelaza(III) (M. Thompson i in., 1981),
- zastosowanie żywic jonowymiennych do zatężania oznaczanych pierwiastków (U. Ornemark, A. Olin, 1994),
- metoda zatężania wodorków in situ w kuwecie grafitowej (H. Matusiewicz, R.E. Sturgeon, 1996; M. Siepak, 2000; P. Niedzielski i in., 2002d).

Zatężanie lotnych wodorków in situ w kuwecie grafitowej

W celu zwiększenia efektywności zatężania pierwiastków na powierzchni kuwety grafitowej pokrywa się ją modyfikatorem, który wprowadza się do kuwety w danym etapie programu temperaturowego lub osadza się elektrochemicznie. Następnie do wnętrza kuwety grafitowej ogrzanej do odpowiedniej temperatury za pomocą gazu nośnego wprowadza się wygenerowane wodorki. W wyniku rozkładu termicznego wodorków następuje adsorpcja pierwiastka na wewnętrznej powierzchni kuwety grafitowej. Zatężony w ten sposób pierwiastek jest następnie atomizowany w temperaturze 2000°C lub wyższej.

Za najbardziej efektywny i uniwersalny modyfikator uznaje się Pd (M. Wałcerz i in., 1994; S. Garboś i in., 1998; F. Laborda i in., 1999). Do modyfikacji wykorzystuje się również azotan niklu (B.T. Kildahl, W. Lund, 1996), azotan magnezu, fosforany (A. Carlosena i in., 1996) oraz takie metale, jak: Zr (M.Z. Ni, D.Q. Zhang, 1996), Rh (M.Z. Ni i in., 1996), Pt, Au, Ag, Ir, Mg (H.O. Haug, Y. Liao, 1996; M. Elsayed i in., 2000; P. Niedzielski i in., 2002d). Najlepszy efekt pokrycia wewnętrznej powierzchni kuwety uzyskuje się poprzez wprowadzenie roztworu soli danego metalu. Oprócz roztworów soli modyfikatora często stosuje się substancję powierzchniowo czynną, np.: Triton X-100 (M. Wałcerz i in., 1994), która powoduje lepsze pokrycie powierzchni kuwety grafitowej lub związki metaloorganiczne, w tym tetrametyloditiokarbaminiany i cykloheksanomaślany (E. Bulska, 1999).

Jak wspomniano wcześniej, często stosowanym modyfikatorem o uniwersalnych właściwościach jest Pd. Zastosowanie metali szlachetnych (szczególnie Pd; P. Niedzielski i in., 2002d, 2003c) pozwala na wiązanie i opóźnienie parowania wielu pierwiastków lotnych oznaczanych w piecu grafitowym.

Techniki łączone

Technikami łączonymi nazywamy takie układy analityczne, które grupują dwie (lub więcej) samodzielnych technik – zwykle techniki rozdziału i selektywne techniki oznaczania (A. Hulanicki, 2001). W oznaczeniach specjacyjnych As, Sb i Se

rozdział form pierwiastków może być przeprowadzany z wykorzystaniem układu chromatograficznego: wysokosprawna chromatografia cieczowa, chromatografia gazowa, elektroforeza kapilarna. Jako detektory wykorzystywane są metody spektrometryczne: absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS), emisyjna spektrometria atomowa (AAS), fluorescencja atomowa (AFS), metody ze wzbudzeniem plazmowym (ICP lub MIP), detekcją emisyjną lub spektrometrią mas (MS) (P. Niedzielski, 2003).

W oznaczeniach specjacyjnych As znajduje zastosowanie szereg metod analitycznych: AAS, ICP-MS, ICP-AES w połączeniu z techniką generowania wodorków (HG); (J.S. Hill i in., 2002). Generowanie wodorków jako technika wprowadzania pierwiastka w metodach spektrometrycznych umożliwia nie tylko izolację oznaczanego pierwiastka od interferującej matrycy środowiskowej, lecz również oznaczenia specjacyjne z wykorzystaniem różnic kinetyki reakcji tworzenia wodorków przez formy As(III) i As(V) (A. Taylor i in., 2002). Układy łączone HPLC-HGICP-MS (T. Taniguchi i in., 1999; M.A. Suner i in., 2000), HPLC-HGAFS (M.A. Suner i in., 2000; B. He i in., 2000; Y. Bohari i in., 2001; J.T. Elteren i in., 2002) czy HPLC-HGAAS, który wykorzystano do oznaczeń As w niniejszej pracy (K.J. Lamble, S.J. Hill, 1996; R. Cornelis i in., 1998; D.L. Tsalev i in., 2000a; M.C. Villa-Lojo i in., 2002; M. Siepak i in., 2003b; P. Niedzielski i in., 2004; P. Niedzielski, M. Siepak, 2005), umożliwiaja oznaczenia zawartości form specjacyjnych As, zarówno nieorganicznych form As(III) i As(V); (D. Velez i in., 1997; J.T. Elteren i in., 2002; J. Stummeyer i in., 1996; J.L. Gomez-Ariza i in., 1998; T. Taniguchi i in., 1999), jak i organicznych MMAA, DMAA (X. Le i in., 1994a; T. Dagnac i in., 1999; D.L. Tsalev i in., 2000a; T. Nakazato i in., 2000; D.L. Tsalev i in., 2000b), AsB (D. Velez i in., 1997; Z. Slejkovec i in., 1999; M.A. Suner i in., 2000) czy innych (T. Dagnac i in., 1999; M.A. Suner i in., 2000; T. Nakazato i in., 2000), konkurując z układami łączonymi z detekcją bezpośrednią HPLC-ICP-MS (G. Koellensperger i in., 2002).

W przypadku oznaczeń nieorganicznych form specjacyjnych Sb można wykorzystać selektywne metody detekcji, takie jak: metody plazmowe, absorpcyjna spektrometria atomowa czy fluorescencja atomowa w połączeniu z techniką generowania wodorków (P. Niedzielski, 2003), dokonując rozdziału form pierwiastka z wykorzystaniem np. wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).

Dla oznaczeń Se w układach łączonych jako metody detekcji stosowane są głównie metody plazmowe z dominacją układów ICP-MS (G.A. Pedersen, E.H. Larsen, 1997). Można również wykorzystać jako detektor AAS czy AFS w połączeniu z techniką generowania wodorków (P. Niedzielski, 2003).

7. Specjacja i analiza specjacyjna

Posługując się pojęciami specjacja³ i analiza specjacyjna, należy pamiętać o rozdzielaniu tych dwóch pojęć w celu wykluczenia błędów i właściwym ich rozumieniu. Definicja specjacji wprowadzona została przez Komisję Analizy Śladowej Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) w 1992 roku i oznacza ona występowanie pierwiastka lub związku chemicznego w danym materiale lub układzie w różnych formach, fazach czy stanach fizycznych oraz w różnych konfiguracjach chemicznych (H. Muntau in., 1992; J. Zerbe i in., 1995; J. Siepak, 1996; A. Hulanicki, 1998; J. Namieśnik i in., 2000). Natomiast termin analiza specjacyjna oznacza identyfikację i ilościowe oznaczanie różnych form lub faz, w których pierwiastek lub związek chemiczny występuje w badanej próbce (A. Hulanicki, 1998; P. Niedzielski i in., 2000b). Analiza specjacyjna początkowo rozwijała się w geologii i metalurgii, gdzie ważne było określenie czystości złóż naturalnych, a następnie określenie opłacalności ich eksploatacji. Obecnie badania specjacji dotyczą różnych elementów środowiska: atmosfery, hydrosfery, litosfery i biosfery. Odgrywa ona niezwykle istotną rolę w poznawaniu procesów chemicznych i biochemicznych zachodzących w środowisku oraz umożliwia oszacowanie rzeczywistego zagrożenia dla zdrowia człowieka, a także całego środowiska ze strony różnego typu zanieczyszczeń, które są do tego środowiska emitowane (J. Namieśnik i in., 2000). Spełnia również szczególnie ważną rolę w interpretacji wyników środowiskowych (M. Siepak i in., 2001b, 2003a). W niniejszej pracy wyniki oznaczeń nieorganicznych form specjacyjnych As, Sb i Se w powiązaniu z dynamiką wód podziemnych wykorzystano do śledzenia migracji mikroskładników w porowym środowisku hydrogeologicznym doliny rzeki Warty, co szerzej omówiono w dalszej części pracy.

Oznaczenia specjacyjne arsenu i antymonu

Dla As i Sb w środowisku słabego kwasu organicznego (cytrynowego) (A. Lopez i in., 1992; W. Driehaus, M. Jekel, 1992; T.R. Rüde, H. Puchelt, 1994; J.L. Burguera i in., 1998), octowego (W. Driehaus, M. Jekel, 1992; T.R. Rüde, H. Puchelt, 1994; S. Nielsen, E.H. Hansen, 1997; J.L. Burguera i in., 1998), winowego (T.R. Rüde, H. Puchelt, 1994; J.L. Burguera i in., 1998) lub układu buforowego o stosunkowo wysokim pH (lub w środowisku alkalicznym przy pH = 9) (P. MacCarthy, R.W. Klusman, 1993), wodorki tworzone są niemal wyłącznie ze związków nieorganicznych zawierających pierwiastek na III stopniu utlenienia, nie reagują natomiast i nie ulegają redukcji związki zawierające pierwiastek na V stopniu utlenienia. Podobnie zachodzi reakcja tworzenia wodorków w środowisku kwasu chlorowodorowego przy bardzo niskim jego stężeniu (0,02 mmol/mL) (S. Nielsen, E.H. Hansen, 1997). Natomiast w środowisku mocnego kwasu redukującego (HCl) przy pH \leq 1 tworzą się wodorki zarówno ze związków nieorganicznych, jak i organicznych.

³ Specjacja – pochodzi od łacińskiego słowa species, co w biologii oznacza powstawanie nowych gatunków z jednego gatunku wyjściowego (H. Szkiłądź i in., 1980).

Wodorki As powstaja w wyniku redukcji arsenianów(III), arsenianów(V) oraz pochodnych metylowych arsenu (MMAA, DMAA) (X.C. Le i in., 1994b; J.L. Burguera i in., 1998). Nie sa tworzone przez inne zwiazki arsenoorganiczne (A. Chatterjee i in., 1995). Przy dużym stężeniu kwasu chlorowodorowego praktycznie nie zachodzi redukcja pochodnych metylowych i dimetylowych arsenu (T.R. Rüde, H. Puchelt, 1994). Tworzenie wodorków przez związki As(V) jest o 10% mniej wydajne od związków As(III), sugerowany jest dwuetapowy mechanizm reakcji: redukcja związków As(V) do As(III) i następnie tworzenie wodorku (J. Sobesto, T. Stover, 1998). Przebieg reakcji zależy od odczynu pH środowiska reakcyjnego. Pierwszy etap (redukcja As(V) do As(III)) zachodzi znacznie wolniej od tworzenia wodorku przy wyższym pH (pH>5). Do redukcji As(V) konieczne jest pH środowiska reakcyjnego zbliżone do 1. Przy tym pH następuje również redukcja MMAA i DMAA, przy czym ze wzrostem stężenia kwasu chlorowodorowego spada wydajność redukcji pochodnych metylowych. Powyżej stężenia kwasu na poziomie 5 mmol/mL redukcja pochodnych metylowych praktycznie nie zachodzi (T.R. Rüde, H. Puchelt, 1994; J. Szpunar-Łobińska i in., 1995; P. Smichowski i in., 1998).

Rozróżnienie nieorganicznych form Sb(III) i Sb(V) oparte jest na zależnej od pH selektywnej redukcji związków antymonu. Redukcja związków Sb(V) praktycznie nie zachodzi przy pH od 6 do 7, natomiast ulegają w tych warunkach redukcji związki Sb(III) (P. MacCarthy, R.W. Klusman, 1993). Korzystne do selektywnej redukcji związków Sb(III) w obecności Sb(V) jest środowisko kwasu cytrynowego (M.B. De la Calle Guntinas i in., 1991a, 1991b; C. Rondon i in., 1995), winowego (E.M. Donaldson, 1990; C. Rondon i in., 1995), buforu boranowego lub octanowego (C. Rondon i in., 1995).

W celu oznaczenia całkowitej zawartości pierwiastka w próbce konieczna jest jego wstępna redukcja z V na III stopień utlenienia (tab. 8). Realizowane jest to zarówno w układach off, jak i online za pomocą różnych odczynników redukujących: chlorek cyny(II) (M. Burguera i in., 1991), kwas chlorowodorowy, jodek potasu, kwas askorbinowy, L-cysteina (A.G. Howard, C. Salou, 1996) i ich mieszaniny. Zawartość pierwiastków na V stopniu utlenienia oblicza się następnie z różnicy zawartości ogólnej i zawartości na III stopniu utlenienia.

Oznaczenia specjacyjne selenu

W przypadku oznaczeń Se zawarte w próbce związki zawierające pierwiastek na VI stopniu utlenienia nie ulegają redukcji w środowisku reakcyjnym przy tworzeniu wodorków. W środowisku mocnego kwasu redukującego (HCl) przy pH \leq 1 wodorki tworzone są niemal wyłącznie ze związków nieorganicznych zawierających pierwiastek na IV stopniu utlenienia. Se(VI) ulega redukcji do Se(IV) w środowisku kwasu chlorowodorowego (od 4 do 7 mol/L). W temperaturze pokojowej 60% redukcja przebiega w ciągu 7 dni (K. Pyrzyńska, 1998a), w podwyższonej temperaturze (od 90 do 100°C) proces redukcji przebiega szybciej (M.G. Cobo i in., 1994; K. Pyrzyńska, 1998a). Redukcja Se(VI) do Se(IV) przebiega zgodnie z następującą reakcją (J. Pettersson, A. Olin, 1991):

$$HSeO_4 + 3H^+ + 2Cl^- \leftrightarrow H_2SeO_3 + Cl_2(aq) + H_2O$$

Odczynnik redukujący	Literatura
	As
L-cysteina	I.D. Brindle i in., 1992; B. Welz, M. Sucmanova, 1993; X.C. Le i in., 1994b; J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995; A.G. Howard, C. Salou, 1996; D. Schaumlöffel, B. Neidhart, 1996; K.J. Lamble, S.J. Hill, 1996; S. Nielsen i in., 1996; X. Yin i in., 1996; T. Guo i in., 1997; J. Mierzwa i in., 1997; X.P. Yan i in., 2002.
L-cysteina + HCl	B. Welz i in., 1993; B. Welz, M. Sucmanova, 1993; J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995; H.O. Haug, Y. Liao, 1996.
KI	J.W. Hershey i in., 1988; N. Ybańez i in., 1992; J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995; D. Schaumlöffel, B. Neidhart, 1996; Water quality, 1996; J.T. Elteren i in., 2002.
KI + kwas askorbinowy	E.M. Donaldson, M.E. Leaver, 1988; M. Burguera i in., 1991; J.T. Elteren i in., 1991; W. Driehaus, M. Jekel, 1992; B. Welz i in., 1993; B. Welz, M. Sucmanova, 1993; Water quality, 1994; R. Saraswati i in., 1995; J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995; Water quality, 1996; S. Nielsen, E.H. Hansen, 1997; G. Damkröger i in., 1997; J.L. Burguera i in., 1998; N.V. Semenova i in., 2002.
Tiomocznik	J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995, P. Niedzielski i in., 2002e,f,g,h.
	Sb
L-cysteina	J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995; S. Nielsen i in., 1996; R.C. De Campos i in., 2002.
L-cysteina + HCl	B. Welz, M. Sucmanova, 1993; J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995; H.O. Haug, Y. Liao, 1996.
KI + kwas askorbinowy	A. Kuldvere, 1989; B. Welz, M. Sucmanova, 1993; C. Rondon i in., 1995.
KI + HCl	M.B. De la Calle Guntinas, 1991b; J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995.
Tiomocznik	J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995 ; Y. Lu1 i in., 2002.
	Se
HBr (HCl) + KBr	J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995; I.D. Brindle, E. Ługowska, 1997.
HBr	J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995; I.D. Brindle, E. Ługowska, 1997; M.L. Magnuson i in., 1997.
HCl	P.N. Vijan, D. Leung, 1980; J.W. Hershey i in., 1988; Water quality, 1993; I.D. Brindle, E. Ługowska, 1997; M. Veber i in., 1994; J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995; D.Q. Hao i in., 1996; J. Mierzwa i in., 1997; T. Perez-Corona i in., 1997; C. Chen i in., 2002; P. Niedzielski, M. Siepak, 2003d.
Tiomocznik	J. Dedina, D.L. Tsalev, 1995.
Kwas askorbinowy	H.M. Liu i in., 2002.

Tabela 8. Odczynniki używane do redukcji związków As, Sb i Se **Table 8.** Reagents used for the reduction of As, Sb and Se compounds Czas reakcji zwykle zawiera się w granicach od 20 do 45 minut (R.O. Olivas i in., 1994; A. D'Ulivio, 1997). Ze względu na tworzenie się lotnych chlorków korzystne jest prowadzenie redukcji związków Se(VI) kwasem chlorowodorowym w układzie zamkniętym, w temperaturze około 140°C. Jednak zbyt długie ogrzewanie może prowadzić do powstawania selenu elementarnego (K. Pyrzyńska, 1998b). Zastosowanie zamkniętego układu ogrzewanego mikrofalowo w redukcji próbki za pomocą kwasu chlorowodorowego zmniejsza możliwość utraty analitu (C. Brunori i in., 1998; R.M. Olivas, O.F.X. Donard, 1998).

Redukcję Se(VI) do Se(IV) można przeprowadzić również z wykorzystaniem kwasu bromowodorowego (I.D. Brindle, E. Ługowska, 1997; M.L. Magnuson i in., 1997), roztworu bromku potasu lub roztworu (20%) jodku potasu.

W celu oznaczenia całkowitej zawartości Se w próbce konieczna jest więc wstępna redukcja związków nieorganicznych z VI na IV stopień utlenienia (tab. 8). Zawartość związków na VI stopniu utlenienia oblicza się następnie z różnicy zawartości ogólnej i zawartości na IV stopniu utlenienia (P. MacCarthy, R.W. Klusman, 1993; R.O. Olivas i in., 1994).

Część metodyczna

8. Metodyka badań

8.1. Prace terenowe

Próbki wód podziemnych z otworów badawczo-obserwacyjnych pobrano z wykorzystaniem pompy spalinowej ssąco-tłoczącej o symbolu 20S, natomiast ze studni za pomocą pompy głębinowej (teren ujęcia wód podziemnych "Mosina-Krajkowo" oraz "Przywale" w Śremie). Wodę do analizy fizyczno-chemicznej pobrano po co najmniej trzykrotnej wymianie słupa wody w otworze (S. Witczak, A. Adamczyk, 1994) oraz ustabilizowaniu się takich parametrów jak: temperatura, odczyn pH, przewodnictwo elektrolityczne i potencjał redukcyjno-utleniający w wypompowywanej wodzie (ISO 5667-11, ISO 5667-18). Zgodnie z zaleceniami norm europejskich oraz EPA (H. Elbanowska i in., 1997; J. Namieśnik i in., 2000) bezpośrednio w terenie dokonano pomiaru parametrów zmiennych w czasie, takich jak: temperatura, przewodnictwo, odczyn pH, potencjał redukcyjno-utleniający oraz barwa wód podziemnych i powierzchniowych. Dokonano również pomiaru ciśnienia hydrostatycznego w otworach piezometrycznych oraz pomiaru zwierciadła wody w ciekach powierzchniowych, które wykorzystano do wykonania map przedstawiających dynamikę wód podziemnych. Pozycja otworów badawczo-obserwacyjnych, studni i miejsc pobierania próbek wód powierzchniowych została określona za pomocą systemu GPS (Global Positioning System). Próbki wód, w których oznaczono As, Sb i Se, były pobierane do polietylenowych butelek stosowanych do analiz śladowych (firmy Nalgene o objętości od 200 do 500 mL). Nie dokonywano utrwalania próbek, by nie zakłócić równowagi specjacyjnej. W przypadku niemożliwości wykonania oznaczeń mikroskładników bezpośrednio po dostarczeniu próbek wód do laboratorium, dokonywano zamrożenia próbek i przechowywano w temperaturze -30°C.

Próbki skał osadowych o masie około 1000 g do badań geochemicznych pobrano z profili wierceń do woreczków polietylenowych. Szczegółowe informacje, z jakich głębokości pobierano próbki do badań geochemicznych dla danego obiektu badań, podano w rozdziale 9.

Wszystkie analizy chemiczne wykonano zgodnie z odpowiednimi normami polskimi (PN) i międzynarodowymi (ISO) oraz według Standard Methods (A.E. Greenberg i in., 1992).

8.2. Prace laboratoryjne

8.2.1. Aparatura

Podczas prac laboratoryjnych dokonano oznaczeń As, Sb i Se metodą HGAAS oraz wykorzystano metody porównawcze, takie jak: HPLC-HGAAS i HGICP-OES.

Oznaczenia arsenu, antymonu i selenu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej połączonej z techniką generowania wodorków (HGAAS)

Do oznaczeń mikroskładników przy operacyjnym rozróżnieniu form specjacyjnych wykorzystano szybkosekwencyjny spektrometr absorpcji atomowej SpectrAA 220 FS firmy Varian (Australia). Generowanie wodorków przeprowadzono w systemie pracy ciągłej w przystawce VGA-77 firmy Varian z wielokanałową pompą perystaltyczną i w szklanym u-rozdzielaczu fazy gazowej. Próbki dozowano, rozcieńczano oraz mieszano z wykorzystaniem automatycznego podajnika próbek SPS5 firmy Varian. Do atomizacji użyto kuwety kwarcowej ogrzewanej elektrotermicznie z możliwością programowania temperatury w zakresie od temperatury pokojowej do 999°C z dokładnością do 1°C przez zastosowanie sterownika ETC-60. Podczas oznaczeń korzystano z lamp z katodą wnękową HCL firmy Varian. Gazem nośnym był argon.

Tabela 9.	Optymaln	e warunki	oznacz	eń A	ls, Sb	i S	Se metodą I	IGA	AS	zastos	owan	e w p	racy
Table 9.	Optimum	conditions	of As,	Sb	and S	Se	determinat	ion	by	means	of th	e HG	AAS
metho	od												

		As	Sb	Se
Długość fali	[nm]	193,7	217,6	196,0
Szczelina	[nm]	0,5	0,2	1
Prąd lampy	[mA]	10	10	10
Temperatura kuwety	[°C]		900	
Przepływ próbki	[mL/min]		7,5	
Przepływ reduktora	[mL/min]		1	
Stężenie reduktora	[%]		1	
Przepływ kwasu	[mL/min]		1	
Stężenie kwasu chlorowodorowego	[M]		1	
Czas opóźnienia	[s]		60	
Czas pomiaru	[s]		1	
Ilość powtórzeń	_		6	

Oznaczenia arsenu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej połączonej z metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej i techniką generowania wodorków (HPLC-HGAAS) – technika łączona

Do oznaczeń wykorzystano chromatograf cieczowy firmy Shimadzu (Japonia) LC-10A wyposażony w pompę (LC-10AT) z urządzeniem odgazowującym (GT-104) i 250 mm kolumnę anionowymienną Supelco LC-SAX1. Do stabilizacji temperatury kolumny wykorzystano termostat CTO-10AS VP firmy Shimadzu. Zastosowano przewody wykonane z tworzywa PEEK, które łączyły kolumnę analityczną z przystawką do generowania wodorków. Wyciek z kolumny kierowany był do układu generowania wodorków VGA 77 (układ przepływowy). Jako detektor zastosowano spektrometr absorpcji atomowej Varian SpectrAA 220FS. Do atomizacji użyto kuwety kwarcowej ogrzewanej elektrotermicznie z możliwością zmiany

HPLC	
Kolumna	Supelco LC-SAX1
Faza ruchoma	2 mmol/L Na ₂ HPO ₄ , 20 mmol/L KH ₂ PO ₄
рН	5,4
Prędkość przepływu	2 mL/min
Objętość pętli wstrzykowej	200 µL
HG	
HCL stężenie (przepływ)	1 mol/L (1 mL/min)
NaBH ₄ stężenie (przepływ)	1% (1 mL/min)
AAS	
Temperatura atomizacji	900°C
Prąd lampy	10 mA
Długość fali (szczelina)	193,7 nm (0,5 nm)

 Tabela 10. Optymalne warunki oznaczeń As metodą HPLC-HGAAS zastosowane w pracy

 Table10. Optimum conditions of As determination by means of the HPLC-HGAAS method

As

temperatury przez zastosowanie sterownika ETC-60. Podczas oznaczeń korzystano z lamp z katodą wnękową HCL firmy Varian. Jako gaz nośny zastosowano argon.

Oznaczenia arsenu i antymonu indukcyjnie wzbudzaną plazmą z detekcją emisji atomowej połączoną z techniką generowania wodorków (HGICP-OES)

Podczas oznaczeń jako detektor wykorzystano spektrometr Jobin-Yvon Model 170 Ultrace (Longjumeau, Francja). Wyposażony jest on w standardowy palnik używany przy mocy 950W oraz monochromator Czernego-Turnera (siatka 4320 mm⁻¹, szerokość siatki 11 × 11 cm, szerokość szczeliny 20/15 mm, szerokość spektralna 5 pm). Układ ciągły generowania wodorków składał się z trzech pomp perystaltycznych, rozdzielacza gaz–ciecz i pętli reakcyjnej HG-1 (LABTECH, Pty. Ltd., Brno, Czechy). Wszystkie połączenia między aparatem a rozdzielaczem zostały wykonane z rurek polietylenowych. Przepływ zakwaszonej próbki wynosił 5 mL/min, a przepływ roztworu borowodorku sodu (0,4% w 0,04% NaOH lub 0,5% w 0,05% NaOH) wynosił 2 mL/min. Oba roztwory były dostarczane przez pompę perystal-

Tabela 11. Optymalne warunki oznaczeń As i Sb metodą HGICP-OES zastosowane w pracy
Table 11. Optimum conditions of As and Sb determination by means of the HGICP-OES
method

		As	Sb
Moc cewki	[W]	95	0
Prędkość przepływu gazu plazmowego (Ar)	[L/min]	1	2
Prędkość przepływu gazu ochronnego (Ar)	[L/min]		0,4
Prędkość przepływu gazu nośnego (Ar)	[L/min]		0,6
Prędkość przepływu próbki	[mL/min]		5
Prędkość przepływu NaBH ₄	[mL/min]		2

tyczną do trójnika, przez który kierowane były do pętli reakcyjnej, a następnie do rozdzielacza. Po oddzieleniu w rozdzielaczu gazowe produkty reakcji kierowane były w strumieniu Ar (0,6 L/min) do ICP. Jako gaz plazmowy, ochronny oraz nośny zastosowano argon.

8.2.2. Odczynniki i roztwory wykorzystywane podczas oznaczeń arsenu, antymonu i selenu

- Podczas pracy stosowano wyłącznie odczynniki o czystości analitycznej (analytical grade) i wodę redestylowaną, którą następnie poddawano procesowi wymiany jonowej w urządzeniu Milli-Q (firmy Millipore, Francja).
- Podczas oznaczeń, wykorzystując metody HGAAS i HPLC-HGAAS, roztwory wzorcowe na różnym stopniu utlenienia (As(III/V), Sb (III/V) oraz Se (IV/VI)) o stężeniu 1 mg/mL, sporządzano z odpowiednich odważek firmy Sigma Aldrich (Steinheim, Niemcy). Wykorzystano: arsenian(III)sodu NaAsO₂ wodoroarsenian(V)sodu Na₂HAsO₄ · 7H₂O, winian potasowo-antymonowy(III) C₄H₄KO₇Sb, antymonian(V)potasu KSb(OH)₆, selenian(IV)sodu Na₂SeO₃, selenian(VI)sodu Na₂SeO₄. Przez ich rozcieńczenie sporządzano roztwór 1 µg/mL. Wszystkie wzorce na niższym stopniu utlenienia były stabilizowane kwasem chlorowodorowym, a na wyższym kwasem azotowym.
- Podczas oznaczeń metodą HGICP-OES roztwory podstawowe dla oznaczeń arsenu i antymonu sporządzono ze wzorca Astasol (firmy Analytika Pty. Ltd., Praga, Czechy). Roztwory 0,4% lub 0,5% NaBH₄ były przygotowywane przed analizą przez rozpuszczenie w 0,04 % lub 0,05% NaOH.
- Roztwór borowodorku sodu sporządzano przed wykonaniem analizy, rozpuszczając NaBH₄ (firmy Merck, Darmstadt, Niemcy) w roztworze 1% (w/v) wodorotlenku sodu.
- Wodorotlenek sodu, roztwór 1% (w/v), przygotowywano przez rozpuszczenie 10 g NaOH (firmy POCH, Gliwice, Polska) w 1L wody.
- Roztwory kwasu chlorowodorowego sporządzano przez rozcieńczenie kwasu 10M, ρ=1,19 g/mL Suprapur (firmy Merck, Darmstadt, Niemcy).
- Roztwór reduktora tiomocznik, roztwór 1 M, sporządzano przez rozpuszczenie 15,2 g H₂NCSNH₂ (firmy Fluka, Szwajcaria) w 200 mL wody.
- Faza ruchoma: 2 mmol/L Na₂HPO₄ (firmy Merck, Darmstadt, Niemcy), 20 mmol/L KH₂PO₄ (firmy Merck, Darmstadt, Niemcy).
- W pracy korzystano z certyfikowanego materiału odniesienia:
- SLRS-3 dla wód,
- SRM 2709 dla gruntów.
- Gaz: argon N-46 o czystości 99,999% (firmy BOC GAZY, Poznań, Polska), który wykorzystywano jako gaz nośny do transportu wygenerowanych wodorków (w metodach: HG-AAS, HPLC-HGAAS i HGICP-OES) oraz jako gaz plazmowy i ochronny (w metodzie HGICP-OES).

8.2.3. Walidacja metody analitycznej

Wyznaczanie parametrów metody analitycznej

Podczas prac laboratoryjnych wyznaczono podstawowe parametry procesu walidacji (granice wykrywalności i oznaczalności, czułość metody oraz powtarzalność) poprzez wielokrotne powtarzanie oznaczenia ślepej próby (oznaczenia dla wody podwójnie redestylowanej) oraz wzorca o różnym stężeniu. Odchylenie standardowe wyników (σ) przy oznaczeniach ślepej próby było miarą wykrywalności $\overline{x} + 3\sigma$ i oznaczalności $\overline{x} + 6\sigma$ (\overline{x} średnia zawartość pierwiastka w ślepej próbie). Czułość metody oraz powtarzalność wyznaczono na podstawie oznaczeń wzorców.

Uzyskane parametry dla metod analitycznych podczas procesu walidacji zestawiono w tabelach 12 i 13.

Podczas oznaczeń form specjacyjnych arsenu metodą HPLC-HGAAS w każdej analizie mierzono zarówno powierzchnię, jak i wysokość piku. Jednakże ze względu na asymetrię i zmienność kształtu pików w oznaczeniach ilościowych korzystano jedynie z obliczeń pola powierzchni pików.

W celu określenia zgodności otrzymanych wyników z uzyskanymi w innych laboratoriach przeprowadzono oznaczenia materiału odniesienia dla wód (SLRS-3, tab. 14), uzyskując dobrą zgodność z wartościami certyfikowanymi.

Uzyskany w oznaczeniach arsenu i antymonu wysoki odzysk podczas oznaczeń materiału odniesienia SLRS-3 (tab. 14) jest w pełni zadowalający dla analiz śladowych. Nie dokonano oznaczeń dla selenu, ponieważ materiał odniesienia SLRS-3

Tabela 12. Podstawowe parametry metody analitycznej w oznaczaniu As, Sb i Se metodą HGAAS (n=30)

Table 12. Basic parameters of an analytical method in determination of As, Sb and Se by means of the HGAAS method (n=30)

		As	Sb	Se
Granica wykrywalności (3σ)	[ng/mL]	0,04	0,04	0,03
Granica oznaczalności (6σ)	[ng/mL]	0,08	0,08	0,06
Czułość	[ng/mL]	0,09	0,06	0,09
Powtarzalność (dla 2 ng/mL)	[%]	1,7	1,9	1,5

Tabela 13. Podstawowe parametry metody analitycznej w oznaczaniu As metodąHPLC-HGAAS (zestawiono wyniki dla powierzchni piku) (n=10)

Table 13. Basic parameters of an analytical method in determination of As by means of the HPLC-HGAAS method (the results were juxtaposed for peak area) (n=10)

Forma specjacyjna	Czas retencji [s]	Zakres liniowości [ng/mL]	Współczynnik korelacji	Granica wykrywalności (3σ) [ng/mL]	RSD 20 ng/mL [%]
As(III)	127,2	GW*-200	0,9903	1,5	4,3
As(V)	213,6	GW*-200	0,9948	2,2	7,8

*granica wykrywalności

*detection limit

Tabela	14.	Wyniki	oznaczeń	certyfikowanego	materiału	odniesienia	SLRS-3	metodą
HGA	٩AS	(n=6)						

Table 14. Determination r	esults of the certified	reference material S	SLRS-3 by means	s of the
HGAAS method $(n=6)$)			

	Wartość certyfikowana [ng/mL]	Wartość oznaczona [ng/mL]	Odzysk [%]
As	$0,72 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,02$	90
Sb	$0,12 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	108
Se	nie certyfikowany	$0,11 \pm 0,02$	_

nie jest certyfikowany dla tego pierwiastka. W przypadku metody HPLC-HGAAS nie było możliwości przeprowadzenia badań spójności pomiarowej ze względu na brak jakichkolwiek certyfikowanych materiałów odniesienia do oznaczeń specjacyjnych nieorganicznych form badanych pierwiastków, dlatego określono odzysk każdej z badanych form przy dodatku wzorca do próbki środowiskowej.

Dokonano również oznaczeń arsenu, antymonu i selenu w materiale referencyjnym dla gleb (SRM 2709), a uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 15.

Jednym z zadań badawczych było określenie tych zawartości arsenu, antymonu i selenu w środowisku skalnym, które mogą być najłatwiej wymywane do wód podziemnych, w celu wskazania ich genezy. Aby określić możliwość wymywalności, zastosowano ekstrakcję materiału odniesienia (SRM 2709) buforem w porównaniu z kwasem 3M HCl i 14M HNO₃ (tab. 15). Wyniki, jakie uzyskano dla oznaczeń arsenu, antymonu i selenu, do których użyto w trakcie ekstrakcji kwasów, są bardzo podobne. Podczas ekstrakcji As i Sb uzyskano podobne wyniki dla wszystkich

Tabela 15. Wyniki oznaczeń certyfikowanego materiału odniesienia SRM 2709 metodą HGAAS (n=8)

Table 15. Determination results of the certified reference material SRM 2709 by means of the HGAAS method (n=8)

	Zastosowany roztwór	Wartość certyfikowana [µg/g]	Wartość oznaczona [µg/g]	Odzysk [%]
	1:4 (3 M) HCL		3,4±0,3	19,2±1,2
As	14 M HNO ₃	177+08	$3,5\pm0,3$	$19,8\pm1,2$
110	Bufor 5 mmol/L Na ₂ HPO ₄ , 50 mmol/L KH ₂ PO ₄ , pH 5,5	17,7 = 0,0	2,9±0,3	16,4±1,2
	1:4 (3 M) HCL		$1,5\pm0,2$	$19,0\pm 2,5$
Sb	14 M HNO ₃	79+06	$1,3\pm0,2$	$16,5\pm 2,5$
00	Bufor 5 mmol/L Na ₂ HPO ₄ , 50 mmol/L KH ₂ PO ₄ , pH 5,5	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	1,2±0,2	15,2±2,5
	1:4 (3 M) HCL		$0,6\pm 0,1$	$38,2\pm6,4$
Se	14 M HNO ₃	1 57+0 08	$0,5\pm 0,1$	$31,8\pm6,4$
50	Bufor 5 mmol/L Na ₂ HPO ₄ , 50 mmol/L KH ₂ PO ₄ , pH 5,5	1,07 = 0,00	$0,3\pm 0,1$	19,1±6,4

trzech ekstrahentów. W przypadku selenu efektywność wymywania kwasem jest raz wyższa niż ekstrakcja buforem. W dalszych badaniach do ekstrakcji wybrano kwas chlorowodorowy 1:4. Należy podkreślić, że tego typu oznaczenia nie dotyczą ogólnej zawartości mikroskładników, umożliwiają tylko oznaczenia części ekstrahowanej w tych warunkach.

8.2.4. Metodyka badań próbek skał osadowych

Próbki skał osadowych pobranych z wierceń po dostarczeniu do laboratorium poddane były naświetlaniu w promieniach ultrafioletowych w celu uniemożliwienia rozwoju mikroorganizmów. Następnie dokonano suszenia próbek w temperaturze pokojowej. Wodę higroskopijną, wraz z rozpuszczonymi w niej składnikami, traktowano jako integralną część skały. Po wysuszeniu próbkę skał przesiewano przez sito z tworzywa sztucznego o średnicy oczek 1 mm. Próbki przesiewano z wykorzystaniem sita z tworzywa sztucznego w celu wyeliminowania wtórnego zanieczyszczenia próbki oznaczanymi pierwiastkami (J. Namieśnik i in., 2000). W przypadku, gdy materiał badawczy był pozlepiany, próbkę rozcierano w moździerzu agatowym, a następnie przesiewano. Tak przygotowane próbki poddano procesowi ekstrakcji. Tej części próbek skał osadowych, która pozostała, nadano odpowiedni numer analityczny i zmagazynowano.

Metodyka oznaczeń arsenu, antymonu i selenu w próbkach skał osadowych

Aby otrzymać roztwór analityczny, w którym oznaczano As, Sb i Se, odważano 2 g próbki do naczynia teflonowego, dodawano 15 mL HCl 1:4 i poddawano ekstrakcji w zamkniętym układzie ogrzewanym mikrofalowo z wykorzystaniem mineralizatora mikrofalowego o symbolu MW 500 (firmy Merck, Niemcy) w czasie 4,5 minuty dla oznaczeń As oraz 7 minut dla oznaczeń Sb i Se. Każdą próbę przygotowywano równolegle.

Roztwór przesączano do probówki i uzupełniano do 20 mL. Przed analizą do próbek dodawano 1 mL tiomocznika (1 mol/L) i 1 mL kwasu chlorowodorowego (10 mol/L). Po takim przygotowaniu roztworu analitycznego dokonywano w nim oznaczeń: As, Sb i Se metodą HGAAS.

W celu zapewnienia poprawności otrzymywanych wyników podczas wykonywania oznaczeń (identycznie jak dla próbek wód) zastosowano dwukrotne oznaczenia każdej z próbek. Przed każdym następnym oznaczeniem zmieniana była kolejność oznaczanych próbek w celu wyeliminowania ewentualnego wpływu jednej próbki na wyniki oznaczeń innej. Uzyskane wyniki były uśredniane, po czym dokonywano obliczeń zawartości badanych pierwiastków po ewentualnym odrzuceniu wartości wątpliwych.

W związku z tym, że próbki skał przesiewano przez sito o średnicy oczek 1 mm oraz ekstrahowano kwasem chlorowodorowym 1:4, uzyskane wyniki badań dla As można porównać z wynikami zawartymi w Atlasie Geochemicznym Polski w skali 1:2 500 000 (J. Lis, A. Pasieczna, 1995), jednak z tym zastrzeżeniem, że zastosowana przez autorów Atlasu metodyka oznaczeń (ICP–AES) posiada granicę oznaczalności na poziomie 5 μ g/g. Ta wartość stanowi również tło geochemiczne dla gleb Polski w wersji opracowanego Atlasu. W przypadku antymonu i selenu pierwiastki te nie zostały objęte badaniami przeprowadzonymi przez autorów ww. opracowania.

8.2.5. Metodyka badań próbek wód

Oznaczenia wykonywane metodą HGAAS i HPLC-HGAAS, przy operacyjnym rozróżnieniu form specjacyjnych, z zastosowaniem opracowanej metodyki przedstawiają poniższe opisy.

Oznaczenia arsenu, antymonu i selenu w próbkach wód metodą HGAAS przebiegały według następującego schematu:

- 1. Oznaczenia próbek wprost, bez wstępnego ich przygotowania oznaczanie zawartości As (III), Sb(III), Se(IV) – zastosowano środowisko kwasu chlorowodorowego, co w przypadku oznaczeń As i Sb daje przybliżoną zawartość oznaczanej formy specjacyjnej, zachodzi tu konieczność stosowania współczynników korekcyjnych odpowiednio dla As=0,75 i Sb=0,85.
- Oznaczenia próbek (po 20 mL) po redukcji 1 mL tiomocznika (1 mol/L) i 1 mL kwasu chlorowodorowego (10 mol/L) – oznaczanie całkowitej zawartości As, Sb i Se.
- 3. Obliczeniowe określenie zawartości As(V), Sb(V) i Se(VI) z różnicy wyników otrzymanych w punktach 2 i 1.

Oznaczenia arsenu w próbkach wód metodą HPLC-HGAAS przebiegały według następującego schematu:

- 1. Nastrzyk próbki na kolumnę chromatograficzną, gdzie zachodził rozdział nieorganicznych form pierwiastka – oznaczanie zawartości As(III) i As(V).
- 2. Określenie pola powierzchni piku chromatograficznego dla poszczególnych form specjacyjnych i obliczeniowe określenie ogólnej zawartości pierwiastka.

8.3. Materiał badawczy

Próbki skał osadowych do analizy chemicznej pobrano z terenu:

- ujęcia wód podziemnych "Mosina–Krajkowo" (146 prób),
- Zakładów Chemicznych w Luboniu (12 prób oraz jedną uśrednioną próbę z czterech próbek materiału składowanego na składowisku ługów pokrystalizacyjnych).

Próbki wód powierzchniowych do analizy fizyczno-chemicznej pobrano:

- z rzeki Warty na odcinku Poznań–Śrem (59 prób),
- ze stawów infiltracyjnych ujęcia wód podziemnych "Dębina" (10 prób),
- ze starorzeczy położonych w sąsiedztwie Zakładów Chemicznych w Luboniu (14 prób),
- z kanału ochronnego w rejonie Krajkowa (2 próby),
- z Kanału Mosińskiego, Szymanowo-Grzybno i rowów melioracyjnych w sąsiedztwie ujęcia wód podziemnych "Mosina–Krajkowo" (18 prób),
- ze starorzeczy położonych na terenie i w sąsiedztwie ujęcia wód podziemnych "Mosina–Krajkowo" (4 próby).

Próbki wód podziemnych do analizy fizyczno-chemicznej pobrano z terenu:

- infiltracyjnego ujęcia wód podziemnych "Dębina" (93 próby),
- zakola rzeki Warty w sąsiedztwie Marlewa (5 prób),
- Zakładów Chemicznych w Luboniu (98 prób),
- ujęcia wód podziemnych "Mosina–Krajkowo" (80 prób),
- ujęcia wód podziemnych "Przywale" w Śremie (14 prób),
- w rejonie zbiornika zaporowego "Jeziorsko" (24 próby),
- w rejonie międzyrzecza Obra-Warta (poziom wdk, 14 prób).

Łącznie w ciągu trzech lat badań do analizy fizyczno-chemicznej pobrano:

- 156 prób skał osadowych,
- 1 uśrednioną próbę (z czterech prób) materiału ze składowiska ługów pokrystalizacyjnych,
- 102 próby wód powierzchniowych,
- 328 prób wód podziemnych.

8.4. Forma prezentacji wyników badań geochemicznych i hydrochemicznych

Wyniki badań geochemicznych (rozdział 9) przedstawiono na wykresach nawiązujących do profili litologicznych poszczególnych wierceń. Na rysunkach podano opis litologiczny przewierconych skał, głębokość danej warstwy, średnicę d₁₀ ziarna osadów piaszczystych na podstawie ich krzywych uziarnienia oraz pionowe rozkłady stężeń mikroskładników.

Na wykresach skrzynkowych przedstawiono zmienność stężeń mikroskładników pomiędzy poszczególnymi ogniwami litostratygraficznymi czwartorzędu, które są reprezentowane przez: osady rzeczne współczesnej doliny rzeki Warty (fH), osady zlodowacenia bałtyckiego (fB), gliny zlodowacenia środkowopolskiego (gzś), osady interglacjału mazowieckiego (fM) oraz pstre iły serii poznańskiej górnego miocenu (N₂). Wykresy te zawierają: medianę, wartość minimalną i maksymalną oraz dolny i górny kwartyl dla danego zbioru.

W celu prezentacji ogólnej zawartości As, Sb i Se w wodach powierzchniowych (rozdział 10, rys. 22) wykonano histogramy ilustrujące zmienność sezonową mikroskładników w wodach rzeki Warty.

Dla ilustracji wyników badań specjacyjnych wprowadzono w pracy poniżej opisane rodzaje prezentacji graficznej.

Pierwszy sposób polega na przedstawieniu dla wód powierzchniowych histogramu ilorazów stężeń (As(V)/As(III)) z podkreśleniem linii wartości 1, która wyznacza na wykresie pole z przewagą danej formy specjacyjnej (rozdział 10, rys. 23).

Dla wód powierzchniowych i podziemnych (rozdział 11, np. rys. 30) zastosowano w pracy diagramy ukazujące procentową proporcję pomiędzy oznaczanymi formami nieorganicznymi mikroskładników (As, Sb i Se). W pojedynczej postaci diagramu umieszczone w jego górnej części pola zakropkowane dotyczą procentowej zawartości form As(V), Sb(V) i Se(VI), a pola bez szrafu (puste) dopełniają udział procentowych form As(III), Sb(III) i Se(IV) (M. Siepak i in., 2003a; M. Siepak i in., 2004c). Taka forma prezentacji wyników oznaczeń specjacyjnych jest pomocna przy wzajemnych porównaniach wód powierzchniowych i wód infiltracyjnych w stosunku do wód podziemnych z dalszych stref krążenia. Ten rodzaj diagramów ilustruje również redukcję form As(V), Sb(V) i Se(VI) na drodze dłuższego przepływu wód podziemnych przy ich filtracji poziomej.

Kolejny sposób prezentacji wyników to diagramy rozrzutów stężeń skonstruowane w ten sposób, że na osi odciętych naniesiono ogólną zawartość badanych mikroskładników, a na osi rzędnych iloraz stężeń form specjacyjnych (As(V)/As(III), Sb(V)/Sb(III), Se(VI)/Se(IV)), również z podkreśleniem linii wartości 1, która wyznacza na wykresie pole z przewagą danej formy specjacyjnej (rozdział 11, np. rys. 31).

Dla określenia zmienności stężeń wraz z głębokością przepływu wody podziemnej naniesiono w układzie współrzędnych prostokątnych na osi odciętych ogólną zawartość mikroskładników lub procentową zawartość As(III), Sb(III) i Se(IV), a na osi rzędnych głębokości położenia filtru opróbowanego otworu hydrogeologicznego (rozdział 11, np. rys. 52).

W celu zobrazowania zmienności ogólnej zawartości mikroskładników w czasie dla wód powierzchniowych i podziemnych wykonano wykresy skrzynkowe.

Wyniki i dyskusja

9. Wyniki badań geochemicznych skał osadowych pobranych z wierceń w dolinie rzeki Warty

Głównymi czynnikami kształtującymi skład fizyczno-chemiczny wód podziemnych są różnorodne procesy zachodzące w wodzie oraz pomiędzy wodą a skałą. Możemy do nich zaliczyć: rozpuszczanie, utlenianie, redukcję, sorpcję, strącanie, hydrolizę, wymianę jonową czy mieszanie się wód. Procesy te mogą z różnym nasileniem przebiegać w całym systemie krążenia wód podziemnych. Mogą również wpływać na kształtowanie się jakości wód podziemnych w zakresie zawartości arsenu, antymonu i selenu.

Rozpoznanie osadów serii wodonośnych w dolinie rzeki Warty między Poznaniem a Śremem pod względem oznaczeń geochemicznych do tej pory ograniczyło się do niewielkiej liczby wskaźników i punktów badań. Wyniki oznaczeń skał osadowych możemy odszukać przeważnie w pracach naukowców środowiska poznańskiego: T. Błaszyk, J. Górski (1978), J. Górski (1981), J. Górski i in. (1998b), A. Mocek, W. Owczarzak (1998), Z. Kaźmierczak-Wijura (1999), K. Skolasińska (2000). Badania te dotyczą głównie związków żelaza, manganu, fluorków, siarczanów, chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), odczynu pH i sporadycznie metali ciężkich. Prace te nie zawierają wyników oznaczeń takich pierwiastków, jak: As, Sb i Se.

W niniejszej pracy dokonano oznaczeń mikroskładników (As, Sb i Se) w osadach wodonośnych doliny rzeki Warty oraz w osadach słabo przepuszczalnych i nieprzepuszczalnych ich otoczenia (spąg, strop i przewarstwienia). Głównym zadaniem badawczym było oznaczenie tych zawartości arsenu, antymonu i selenu w środowisku skalnym, które mogą być najłatwiej wymywane do wód podziemnych w celu wskazania ich genezy (antropogeniczne czy geogeniczne), a nie określenie całkowitej zawartości badanych pierwiastków w skałach osadowych.

Dlatego podczas prac laboratoryjnych próbki skał osadowych ekstrahowano kwasem chlorowodorowym 1:4, co powoduje uwolnienie i oznaczenie tej części pierwiastka, która jest słabo związana z nośnikiem (głównie w kompleksach sorpcyjnych). Sorpcja mikroskładników przez substancję organiczną, wodorotlenki żelaza i glinu oraz przez minerały ilaste decyduje o ich migracji (A. Kabata-Pendias, 1994), niezależnie od tego czy zostały one wprowadzone do środowiska na skutek działalności gospodarczej człowieka (źródła antropogeniczne), czy pochodzą ze źródeł naturalnych (źródła geogeniczne).

Jak podaje J. Lis i A. Pasieczna (1995), przy zastosowaniu jako ekstrahenta ww. kwasu do roztworów przechodzą różne ilości pierwiastków w zależności od formy ich występowania. Ilości mogą się wahać od kilku do 100%. Najtrudniej ekstrahują się pierwiastki główne, takie jak: krzem, glin, wapń, żelazo i magnez z glinokrzemianów (skaleni, amfiboli, piroksenów) oraz pierwiastki wchodzące w formie podstawień diadochowych w minerałach skałotwórczych lub tworzące minerały akcesoryczne, zwykle bardzo odporne na wietrzenie. Najłatwiej przechodzą do roztworu pierwiastki ze struktur minerałów węglanowych, chlorkowych i niektórych siarczanowych lub występujące w kompleksach sorpcyjnych.

W celu dokonania oznaczeń mikroskładników w próbkach skał osadowych bardzo często stosowana jest ekstrakcja sekwencyjna (L. Romero i in., 2003; S. Karthikeyan, S. Hirata, 2003). Zastosowanie ekstrakcji sekwencyjnej dla oznaczeń As pozwoliło na stwierdzenie, że pierwiastek ten w przewadze jest związany z tlenkami Fe i Mn. Natomiast około 20% As jest łatwo dostępnych z części wymienialnej i związanej z węglanami (B. Welte i in., 1983; L. Romero i in., 2003). Pojawiają się również prace, w których zainteresowanie badaczy stanowią oznaczenia form specjacyjnych mikroskładników w wybranych frakcjach (określanych jako wymienialne i będących potencjalnie biodostępnymi), ekstrahowanych w jednoetapowej ekstrakcji rozcieńczonymi roztworami kwasów nieorganicznych, wodą, rozpuszczalnikami organicznymi czy roztworami buforowymi (M. Ochsenkühn-Petropoulou i in., 2003; M.J. Elwood, W.A. Maher, 2003).

Do analizy chemicznej osady wodonośne o zbliżonej genezie pobrano w dwóch miejscach doliny rzeki Warty:

- na ujęciu brzegowym w Krajkowie obszar o niewielkiej presji antropogenicznej od powierzchni terenu,
- w sąsiedztwie Zakładów Chemicznych w Luboniu obszar o wysokiej presji antropogenicznej od powierzchni terenu.

Oznaczeń mikroskładników w próbkach skał osadowych dokonano metodą HGAAS, przy granicach wykrywalności (3σ) 0,5 ng/g dla As i Sb i 0,4 ng/g dla Se.

9.1. Pełny profil osadów czwartorzędowych w Krajkowie

Do analizy chemicznej skał w dolinie rzeki Warty w rejonie Krajkowa pobrano kompletny zestaw próbek z dwóch otworów oznaczonych symbolami nr 4 i 9 (rys. 13), w których przewiercono cały kompleks osadów czwartorzędu, sięgając do stropu osadów trzeciorzędowych – N_2 (iły serii poznańskiej górnego miocenu) – rys. 14. Próbki pobrano również z dwóch niedogłębionych otworów badawczych nr 9/2p i 9/3p (rys. 13 i 14), w sąsiedztwie otworu nr 9. Materiał badawczy pobierano co 1 m przyrostu głębokości oraz przy każdej zmianie litologii (H. Elbanowska i in., 1997, 2001).

O miąższości kompleksu wodonośnego w rejonie Krajkowa decyduje konfiguracja jego spągu, który tworzą iły serii poznańskiej. Miąższość przewierconych osadów, ich litologię, stratygrafię oraz ukształtowanie podłoża zilustrowano na przekroju hydrogeologicznym (rys. 14).

Na kompleks czwartorzędowych osadów wodonośnych o łącznej miąższości około 40 m składają się (rys. 14–16):

 osady rzeczne współczesnej doliny rzeki Warty (fH) w postaci piasków drobnoi średnioziarnistych, lokalnie pylastych, o miąższości od 6 do 15 m;

- osady rzeczne związane z kompleksem pradolinnym (zlodowacenia bałtyckiego – fB) w postaci żwirów, pospółek i piasków o miąższości od 11 do 18 m;
- gliny zlodowacenia środkowopolskiego (gzś) o miąższości od 0,6 do 2,6 m;
- osady starszego cyklu sedymentacji rzecznej, związanej z interglacjałem mazowieckim (fM) w postaci piasków drobno- i średnioziarnistych, miejscami piasków pylastych o miąższości od 6 do 11 m, którym towarzyszą w spągu starsze żwiry i pospółki o miąższości od 1 do 7 m;
- pstre iły serii poznańskiej górnego miocenu (N₂), których strop przewiercono na głębokość od 0,5 do 1 m; deniwelacje erozyjnej powierzchni stropu iłów poznańskich mieszczą się w przedziale od 17 do 23 m n.p.m.

W niniejszym rozdziale dokonano analizy uzyskanych wyników badań mikroskładników dla dwóch pełnych profili osadów czwartorzędowych i stropu iłów



- **Rys. 13.** Lokalizacja miejsc pobierania próbek skał osadowych do analizy chemicznej 1 – lokalizacja nowo wykonanych studni i otworów badawczo-obserwacyjnych, z których pobrano próbki skał do analizy chemicznej; 2 – nowo wykonana bariera studni ujęcia brzegowego w Krajkowie; 3 – studnie ujęcia brzegowego; 4 – otwory badawczo-obserwacyjne
- **Fig. 13.** Location of the sampling sites of sedimentary rock used for chemical analyses 1 location of new bored wells and piezometers, from which rock samples were collected for chemical analyses; 2 new established wells barrier of the bank recharged wellfield in Krajkowo; 3 wells of the coastal wellfield; 4 piezometers









serii poznańskiej górnego miocenu (nr 4 i 9). Przy analizie zmienności badanych pierwiastków w profilu pionowym nawiązano do litologii i wieku serii osadów.

Dla osadów rzecznych współczesnej doliny rzeki Warty (fH) pobranych z otworu **nr 4** (rys. 15) najwyższe stężenie stwierdzono dla:

- arsenu w przypowierzchniowej części profilu do 136,4 ng/g w strefie aeracji,
- antymonu i selenu w części spągowej omawianej serii wiekowej odpowiednio do 31,5 ng/g Sb i do 3,06 ng/g Se. Selen w całym profilu osadów rzecznych współczesnej doliny rzeki Warty (fH) występował na zbliżonym poziomie stężeń w przedziale od 1,86 do 3,06 ng/g.

W przypadku osadów zlodowacenia bałtyckiego (fB) zaobserwowano dla:

- arsenu najniższe stężenie 62,5 ng/g, a najwyższe 188,7 ng/g,
- antymonu najniższe stężenie 8,78 ng/g, a najwyższe 17,7 ng/g,
- stężenia selenu od 2,39 do 2,66 ng/g, a więc na poziomie zbliżonym do stężeń stwierdzonych w młodszych osadach.

Stężenie As, Sb i Se jest wyraźnie wyższe w dwóch przewarstwieniach glin zwałowych zlodowacenia środkowopolskiego (gzś) i wynosi: 344,3 ng/g As; 31,3 ng/g Sb i 7,58 ng/g Se.

W przypadku osadów związanych z interglacjałem mazowieckim (fM), które stanowią głównie piaski średnioziarniste jasnoszare z wkładkami mułków szarych oraz piaski gruboziarniste ze żwirem o barwie jasnoszarej i szarej, zaobserwowano wzrost stężeń badanych mikroskładników w stosunku do młodszych osadów. Na szczególną uwagę zasługuje wzrost stężenia As w piaskach gruboziarnistych o barwie szarej, pobranych z głębokości od 32,5 do 33,8 m p.p.t, które zalegają pod warstwą piasków średnioziarnistych z wkładkami szarych mułków. Stężenie to wynosi 1117,2 ng/g As i jest zbliżone do stężenia arsenu oznaczonego w iłach serii poznańskiej górnego miocenu (1151,8 ng/g As). Anomalię stężeń w omawianej serii wiekowej można również zaobserwować dla Sb (43,8 ng/g) – rysunek 15. Najwyższe stężenie Se, wynosi 7,58 ng/g, a zatem tyle samo, co w glinach zwałowych zlodowacenia środkowopolskiego (gzś). Dla pstrych iłów serii poznańskiej górnego miocenu (N_2) zaobserwowano stężenia As i Se wyższe w stosunku do całego profilu osadów czwartorzędowych. Natomiast stężenie antymonu (do 19,2 ng/g Sb) było prawie o połowę niższe niż maksymalne stężenie (43,8 ng/g Sb) w osadach czwartorzędowych.

W przypadku otworu **nr 9** (rys. 16) osady rzeczne współczesnej doliny rzeki Warty (fH) zalegają do głębokości 5,4 m p.p.t. W tej warstwie najwyższe stężenia As i Sb występują przy powierzchni terenu. Selen w całym profilu osadów współczesnej doliny rzeki Warty (fH) występuje na zbliżonym poziomie stężeń (od 2,19 do 2,93 ng/g Se). Stężenia As i Sb maleją do głębokości występowania statycznego zwierciadła wód podziemnych, a ponowny ich wzrost ma miejsce w stropie utworów zlodowacenia bałtyckiego (fB), gdzie występują przewarstwienia mułków (rys. 16). W środkowej części profilu osadów zlodowacenia bałtyckiego (fB), które stanowią piaski gruboziarniste ze żwirami, stężenie As i Se utrzymuje się prawie na stałym poziomie. W przypadku stężenia Sb obserwuje się większą amplitudę jego wahań. Wyraźny wzrost stężeń mikroskładników ma miejsce, podobnie jak w otworze nr 4, w glinach zwałowych zlodowacenia środkowopolskiego (gzś), których miąższość w tym miejscu wynosi 60 cm. W głębszej części utworów wodonośnych (interglacjał mazowiecki – fM), gdzie występują przewarstwienia mułków i namułów, wzrasta stężenie wszystkich badanych mikroskładników, a poziom stężeń, głównie As i Se, jest wyższy niż w młodszych osadach. Najwyższe stężenie As w tych osadach wynosi 466,2 ng/g As i występuje na poziomie zbliżonym do iłów serii poznańskiej (550,1 ng/g As), natomiast jest o połowę niższe niż w osadach interglacjału mazowieckiego pobranych z otworu nr 4. Najwyższe stężenie Sb w osadach interglacjału mazowieckiego (fM) wynosi 26,2 ng/g Sb i jest również niższe niż w osadach tej samej serii wiekowej pobranej z otworu nr 4 (43,8 ng/g Sb). Dla Se zaobserwowano wzrost stężeń w osadach interglacjału mazowieckiego (fM) w stosunku do osadów młodszych. W iłach serii poznańskiej górnego



Rys. 17. Porównanie stężeń As, Sb i Se w osadach czwartorzędowych doliny rzeki Warty w rejonie Krajkowa

fH – osady rzeczne współczesnej doliny rzeki Warty; fB – osady zlodowacenia bałtyckiego; gzś – gliny zlodowacenia środkowopolskiego; fM – osady interglacjału mazowieckiego; n – liczebność zbioru

Fig. 17. Comparison of As, Sb and Se concentrations in Quaternary sediments of the Warta River valley in the Krajkowo region

fH – fluvial sediments of the modern Warta River valley; fB – sediments of the Baltic Glaciation; gzs – tills of the Middle-Polish Glaciation; fM – sediments of the Masovian Interglacial (Holstein); n – set number
miocenu (N_2) omawianego profilu stężenie As jest zbliżone do najwyższego stężenia tego pierwiastka w osadach interglacjału mazowieckiego (fM), co już wspomniano wcześniej oraz zilustrowano na rysunku 16. Stężenia Sb i Se w iłach serii poznańskiej występują na podobnym poziomie, jak w przypadku otworu nr 4.

Stwierdzono wzrost stężeń mikroskładników w przewarstwieniach, gdzie występują mułki, namuły, piaski średnioziarniste z wkładkami mułków oraz w glinach i iłach, co może wskazywać na sorpcyjny charakter wiązania pierwiastków w środowisku skalnym.

Na wykresach skrzynkowych (rys. 17) przedstawiono graficznie rozkład stężeń oznaczanych pierwiastków tylko dla osadów czwartorzędowych ze wszystkich badanych otworów (nr 4, 9, 9/2p, 9/3p). Wyraźnie widać na przykładzie As i Se wyższe stężenia badanych pierwiastków w glinach zwałowych zlodowacenia środkowopolskiego (gzś) oraz w osadach interglacjału mazowieckiego (fM) w stosunku do osadów młodszych.

9.2. Górna część profilu osadów czwartorzędowych w Luboniu

W celu porównania wyników badań mikroskładników (As, Sb i Se) uzyskanych w całym profilu osadów czwartorzędowych z rejonu Krajkowa, przedstawiono w niniejszym rozdziale rezultaty badań geochemicznych górnej części profilu osadów czwartorzędowych w dolinie rzeki Warty w Luboniu przy Zakładach Chemicznych. Lokalizację miejsc pobierania próbek skał z profili wierceń (nr 1, 2, 7 i 12) oraz osadów ze składowiska ługów pokrystalizacyjnych przedstawiono na rysunku 18. Opróbowano cztery profile wierceń w zasięgu strefy aeracji, której miąższość kształtowała się w przedziale od 4 do 5 m p.p.t. Głębokości, z jakich pobrano próbki do badań geochemicznych, zaznaczono na przekroju (rys. 19) oraz podano w tabeli 16, w której zestawiono wyniki analiz.

W rejonie badań utwory wodonośne w postaci czwartorzędowych osadów piaszczysto-żwirowych spoczywają na iłach serii poznańskiej górnego miocenu (rys. 19). Szerzej budowę geologiczną oraz warunki hydrogeologiczne w rejonie Zakładów Chemicznych w Luboniu omówiono w rozdziałach 3 i 4.

Analizując uzyskane wyniki oznaczeń zestawionych w tabeli 16 można stwierdzić, że najwyższe stężenia As i Sb występują w utworach przypowierzchniowych (do głębokości 40 cm p.p.t. – gleby i piaski pylaste). W próbkach pobranych z głębokości od 1,0 do 1,2 m p.p.t. zaobserwowano spadek stężenia mikroskładników, a ponowny ich wzrost ma miejsce w próbkach pochodzących z głębokości od 2,5 do 4,2 m p.p.t. (piaski drobnoziarniste i średnioziarniste). Jako główne źródło mikroskładników, szczególnie As i Sb, można wskazać składowisko ługów pokrystalizacyjnych, co potwierdzają uzyskane wyniki oznaczeń osadu pobranego ze składowiska oraz anomalie stężeń dla As i Sb, głównie w skałach przypowierzchniowych. W przypadku Se w osadach składowanych na składowisku ługów stwierdzono jego stężenie w wysokości 11,5 ng/g Se, natomiast w próbkach skał najwyższe stężenie wynosiło 3,10 ng/g Se (tab. 16). W przypadku zróżnicowania przestrzennego najwyższe stężenia stwierdzono w otworze nr 7, który wykonano najbliżej osadnika ługów pokrystalizacyjnych



Rys. 18. Lokalizacja miejsc pobierania próbek skał i osadu ze składowiska do analizy chemicznej

1 – otwory, z których pobrano próbki skał do analizy chemicznej; 2 – miejsce pobierania osadów składowanych na składowisku ługów pokrystalizacyjnych; 3 – otwory badawczo-obserwacyjne; 4 – teren Zakładów Chemicznych; 5 – komunalne wysypisko śmieci; 6 – składowisko ługów pokrystalizacyjnych; 7 – wodowskaz

Fig. 18. Location of the sediments and sludge sampling sites within the dump ground designed for chemical analyses

1 – wells from which rock samples were collected for chemical analyses; 2 – sampling sites of the sediments stored on the dumping ground of post-crystalline brines; 3 – piezometers; 4 – the area of Chemical Plants; 5 – municipal wastes landfill; 6 – dumping ground of post-crystalline brines; 7 – water gauge (rys. 19). Dla większości pierwiastków w próbkach z otworu nr 7 stężenia były nawet kilkakrotnie wyższe od wyników uzyskanych dla próbek pochodzących z pozostałych otworów (tab. 16).

Migracja zanieczyszczeń, w tym badanych mikroskładników, związana jest z ich wymywaniem z powierzchni terenu i przemieszczaniem się wraz z wodą infiltracyjną z opadów atmosferycznych w głębsze strefy warstwy wodonośnej. Podlegają one poniżej zwierciadła wody rozpływowi w strumieniu podziemnym, kierującym się w stronę koryta rzeki Warty lub lokalnie do pobliskiego starorzecza, co szczegółowo przedstawiono w rozdziale 11 (punkt 11.2).



Rys. 19. Schematyczny przekrój hydrogeologiczny D-D' przez kompleks osadów wodonośnych doliny rzeki Warty na wysokości Zakładów Chemicznych w Luboniu, gdzie pobrano próbki do analizy chemicznej

1 – odpady (ługi pokrystalizacyjne); 2 – osady antropogeniczne; 3 – piaski pylaste; 4 – piaski drobno i średnioziarniste; 5 – piaski gruboziarniste; 6 – gliny; 7 – iły; 8 – osady czwartorzędowe; 9 – osady trzeciorzędowe; 10 – położenie zwierciadła wody; 11 – strefa zafiltrowania otworu; 12 – głębokość pobrania próbek skał do analizy chemicznej

Fig. 19. Schematic hydrogeological cross-section D-D' through the complex of water-bearing sediments in the Warta River valley at the level of the Chemical Plants in Luboń, which was the site of samples collection

1 – wastes (post-crystallisation leachate); 2 – anthropogenic sediments; 3 – silty sands; 4 – medium and fine sands; 5 – coarse sands; 6 – tills; 7 – clays; 8 – Quaternary sediments; 9 – Tertiary sediments; 10 – ground water level; 11 – well screen location; 12 – depth from which rock samples were collected

Dla porównania wyników badań As, Sb i Se w skałach osadowych w rejonie Krajkowa i Lubonia zestawiono wyniki stężeń tych mikroskładników w tabeli 17 dla czterech zbliżonych głębokości. Zamieszczono w niej również wyniki uzyskane dla osadów interglacjału mazowieckiego (fM), iłów serii poznańskiej górnego miocenu (N₂) w rejonie Krajkowa i osadu ze składowiska ługów pokrystalizacyjnych w Luboniu, w celu wskazania źródeł badanych mikroskładników (antropogeniczne czy geogeniczne).

Porównując uzyskane wyniki badań mikroskładników dla osadu ze składowiska ługów pokrystalizacyjnych z wynikami oznaczeń dla skał osadowych pobranych przy Zakładach Chemicznych w Luboniu, można wskazać na ich antropogeniczne pochodzenie (z powierzchni terenu).

Analizując wyniki oznaczeń mikroskładników dla osadów współczesnej doliny rzeki Warty (fH) z rejonu Krajkowa, można zaobserwować spadek stężeń, głównie As i Sb wraz z głębokością. Taki rozkład stężeń wskazuje, że presja antropogeniczna z powierzchni terenu w rejonie Krajkowa jest niewielka i maleje w miarę wzrostu głębokości. W tym kontekście zestawiono w dwóch ostatnich wierszach tabeli wyniki analiz dla osadów interglacjału mazowieckiego (fM) i iłów serii poznańskiej górnego miocenu (N₂), na których przykładzie widać ponowny wzrost stężeń mikroskładników wraz z głębokością, co najprawdopodobniej należy wiązać z geogenicznym pochodzeniem mikroskładników dla badanych osadów.

Tabela 16. Wyniki oznaczeń As, Sb i Se w próbkach skał osadowych serii wodonośnej z rejonu Zakładów Chemicznych w Luboniu

Stanowisko	Głębokość z jakiej		As	Sb	Se
badawcze	pobrano probkę [m p.p.t.]	Opis litologiczny	[ng/g]		
1	0,25	Gl	225,8	9,95	1,61
	1,0	РΠ	98,5	8,78	3,10
	2,5	Pd	377,9	25,5	2,34
2	0,1	РΠ	253,1	3,22	1,51
	1,2	РП/bdr	109,4	2,44	1,39
	4,2	Pd+Pśr	288,2	185,8	2,97
7	0,4	Pd/bdr	1030,3	138,9	1,68
	1,0–1,2	РΠ	373,6	4,83	1,54
	4,2	Pd	560,8	96,9	1,39
12	0,3	Gl	202,6	7,75	1,41
	1,0	PП/Pd	178,5	10,2	1,46
	4,0	Pd	181,4	90,7	2,34
Osad ze składowiska	-	_	2867,5	120,1	11,5

 Table 16. As, Sb and Se concentration in the sedimenary rock samples of the water-bearing horizon in the region of the Chemical Plant in Luboń

Tabela 17. Porównanie zawartości metaloidów w strefie przypowierzchniowej osadów rejonu Krajkowa i Lubonia (fH – osady rzeczne współczesnej doliny rzeki Warty) oraz osadów starszych rejonu Krajkowa (fM – osady interglacjału mazowieckiego i N₂ – pstre iły serii poznańskiej górnego miocenu)

Table 17. Comparison of the metalloids content within the subsurface sediments in Krajkowo and Luboń (fH – fluvial sediments of the modern Warta River valley) and within older sediments in Krajkowo (fM – sediments of the Masovian Interglacial and N₂ – clays of the Poznań series Upper Miocene)

	Głębokość			As	Sb	Se
Obszar	z jakiej pobrano próbkę [m p.p.t.]	Straty	grafia		[ng/g]	
Luboń	osad ze składowiska	_		2867,5	120,1	11,5
Luboń	0.0.04	មា		202,6–1030,3	3,2–138,9	1,41–1,68
Krajkowo	0,0-0,4	ш		70,6–90,4	43,4–52,0	2,86–3,04
Luboń	1.2	0 1		98,5–373,6	2,4–10,2	1,39–3,10
Krajkowo	1–2	IH	0	21,9–43,9	12,0–24,8	2,29–3,19
Luboń		0 1	Q	181,4–560,8	25,8–185,8	1,39–2,97
Krajkowo	2,5–4	ΪΗ		26,3–48,3	9,7–21,9	2,00–3,72
Luboń	26.40	0.4		brak warstwy osac	lów interglacjału	ı mazowieckiego
Krajkowo	26-40	IN		240,0–1117,2	5,61–43,8	2,5–7,0
Krajkowo	38,5–40,1	N_2	Tr	550,1–1151,8	14,9–19,2	3,41–7,85
Tło geoche (J. Lis, A. I	emiczne dla gleb P Pasieczna, 1995)	olski		<5 000	_	_

Podsumowując uzyskane wyniki badań geochemicznych dla skał osadowych pobranych z profili wierceń w dolinie rzeki Warty, sformułowano wnioski w odniesieniu do: zespołu osadów współczesnej doliny rzeki Warty (fH) oraz zespołu osadów interglacjału mazowieckiego (fM).

W odniesieniu do osadów współczesnej doliny rzeki Warty (fH) można przyjąć, że wyniki stężeń w rejonie Krajkowa stanowią bazę porównawczą dla stężeń w rejonie Lubonia. W tym kontekście założono, że stężenia z przedziału głębokości od 1 do 4 m w rejonie Krajkowa są stężeniami naturalnymi (od 21,9 do 48,3 ng/g As; od 9,7 do 21,9 ng/g Sb i od 2 do 3,72 ng/g Se). Natomiast w przypadku rejonu Lubonia dla skał z tego samego wieku i przedziału głębokości stwierdzono kilkakrotnie wyższe stężenia dla: arsenu od 98,5 do 560,8 ng/g As, antymonu od 2,4 do 185,8 ng/g Sb i zbliżone dla selenu od 1,39 do 3,10 ng/g Se.

Przytoczone wartości stężeń wskazują na presję antropogeniczną ze składowiska ługów pokrystalizacyjnych w rejonie Lubonia w odniesieniu do As i Sb, natomiast w przypadku Se nie widać różnicy w stosunku do rejonu Krajkowa, mimo że w osadzie pobranym ze składowiska stwierdzono 11,5 ng/g Se. W odniesieniu do osadów interglacjału mazowieckiego (fM) w rejonie Krajkowa zaobserwowano anomalne stężenie As w piaskach gruboziarnistych o barwie szarej do 1117,2 ng/g As (otwór nr 4). Stężenie to jest wielokrotnie wyższe od stężeń As w osadach młodszych i porównywalne jedynie ze stężeniem w utworach przypowierzchniowych w Luboniu przy składowisku ługów (do 1030,3 ng/g As – otwór nr 7) oraz o połowę niższe od stężenia As w osadach, które są składowane na tym składowisku (2867,5 ng/g As). Niewątpliwie geogeniczna geneza tego stężenia może być wiązana z osadami interglacjału mazowieckiego (fM). Zagadnienie to wymaga przeprowadzenia poszerzonych badań osadów wodonośnych w rejonie wielkopolskiej doliny kopalnej w celu stwierdzenia, czy taki poziom stężeń arsenu ma tylko charakter lokalny czy regionalny.

Zaobserwowano również wzrost stężeń badanych mikroskładników w mułkach, piaskach średnioziarnistych z wkładkami mułków oraz w glinach i iłach, co może wskazywać na sorpcyjny charakter wiązania mikroskładników.

W przypadku oznaczeń As w próbkach pobranych w rejonie Lubonia, podobnie jak dla próbek pobranych w rejonie Krajkowa, nie zostało przekroczone tło geochemiczne dla gleb Polski, określone na 5 μ g/g (J. Lis, A. Pasieczna, 1995).

Wyniki oznaczeń geochemicznych, które przedstawiono w niniejszym rozdziale wykorzystano w dalszej części pracy przy omawianiu wyników badań mikroskładników w wodach podziemnych (rozdział 11).

10. Ogólna zawartość arsenu, antymonu i selenu oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w wodach powierzchniowych

Ujęcia wód podziemnych zlokalizowane w dolinie rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem są w różnym stopniu zasilane z infiltracji wód rzecznych. Dotyczy to w szczególności ujęcia "Dębina" w Poznaniu, które jest zasilane z infiltracji brzegowej z koryta rzeki Warty oraz poprzez stawy infiltracyjne (do 90% udziału wód rzecznych). Ujęcia położone na południe od Poznania ("Mosina–Krajkowo" oraz "Przywale" w Śremie) są również zasilane wodami rzecznymi, ale wyłącznie poprzez infiltrację brzegową z koryta rzeki Warty. Udział tego składnika w zasilaniu ujęć sięga ponad 50%. Dodatkowo zasilanie wód podziemnych wodami powierzchniowymi ma miejsce w rejonie ujęcia "Mosina–Krajkowo", gdzie w sąsiedztwie bariery tarasowej zachodzi infiltracja z kanałów: Mosińskiego i Szymanowo–Grzybno oraz okresowo (po powodziach) z rowów melioracyjnych i ze starorzeczy.

Głównym celem badań wód powierzchniowych była próba wykorzystania wyników ogólnej zawartości oraz wyników analizy specjacyjnej mikroskładników jako wskaźnika informującego o infiltracji wód powierzchniowych do warstwy wodonośnej. Badania miały posłużyć odpowiedzi na pytanie: Czy wyniki oznaczeń ogólnej zawartości i nieorganicznych form specjacyjnych mikroskładników można traktować jako pomocniczy wskaźnik infiltracji wód powierzchniowych?

W tym celu dokonano analizy dotyczącej kształtowania się zawartości ogólnej oraz poszczególnych form specjacyjnych badanych mikroskładników w próbkach wód pobranych wzdłuż biegu rzeki Warty, na odcinku funkcjonujących brzegowych ujęć infiltracyjnych.

Próbki wód powierzchniowych do analizy fizyczno-chemicznej pobrano z rzeki Warty, kanału ochronnego w Krajkowie, stawów infiltracyjnych i starorzeczy na ujęciu "Dębina", z kanałów: Mosińskiego i Szymanowo–Grzybno, wybranych starorzeczy oraz z niektórych rowów melioracyjnych na terenie obszaru zasobowego (zasilania) ujęcia "Mosina–Krajkowo". W próbkach wód dokonano oznaczeń ogólnej zawartości arsenu, antymonu i selenu oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych metodą HGAAS, przy granicach wykrywalności (3σ) 0,04 ng/mL dla As i Sb oraz 0,03 ng/mL dla Se.

Zawartość badanych mikroskładników w wodach rzeki Warty i kanału ochronnego w Krajkowie

Badania przeprowadzono w latach 2001–2003. Łącznie z 10 stanowisk badawczych pobrano 61 próbek wód rzecznych na odcinku Poznań–Śrem (między 242,4 km a 291 km biegu rzeki). Miejsca pobierania próbek zaznaczono na rysunku 20. Wyniki oznaczeń mikroskładników zestawiono w tabeli 24 aneksu do pracy. Analizując wyniki oznaczeń arsenu, antymonu i selenu w próbkach wód powierzchniowych rzeki Warty, w nawiązaniu do jej stanów hydrologicznych (rys. 21), możemy stwierdzić, że stężenie arsenu ogólnego jest wyraźnie powiązane ze stanami rzeki (rys. 22). Najniższe stężenia związane są z okresem dużych wezbrań powodziowych (luty i kwiecień 2002), a także bezpośrednio po tych wezbraniach, jak i po niewielkich wezbraniach (październik i listopad 2002 oraz marzec 2003). Wysokie stężenia pojawiają się, gdy następuje okres dłuższej suszy meteorologiczno-hydrologicznej (od maja do listopada 2003, rys. 4 oraz 21), kiedy to rzeka była wyłącznie zasilana dopływem wód podziemnych ze swojej zlewni i zrzutami ścieków z wyżej położonych oczyszczalni. W przypadku antymonu i selenu nie stwierdzono takiej zależności.



- **Rys. 20.** Lokalizacja stanowisk badawczych wód z rzeki Warty na odcinku Poznań–Śrem 1 – przy moście Bolesława Chrobrego w Poznaniu; 2 – przy moście Przemysła I w Poznaniu; 3 – przy infiltracyjnym ujęciu wód podziemnych "Dębina" w Poznaniu (wschodnia część ujęcia); 4 – przy infiltracyjnym ujęciu wód podziemnych "Dębina" w Poznaniu (południowa część ujęcia); 5 – na północ od Zakładów Chemicznych w Luboniu; 6 – przy wsi Kątnik; 7 – w Rogalinku – na południe od mostu samochodowego; 8 – przy studni promienistej na ujęciu brzegowym we wsi Krajkowo; 9 – z kanału ochronnego przy ujęciu brzegowym w Krajkowie;10 – przy ujęciu wód podziemnych w Śremie
- Fig. 20. Location of the investigation sites of water from the Warta river between Poznań and Śrem

1 – by the Bolesław Chrobry Bridge in Poznań; 2 – by the Przemysła I Bridge in Poznań; 3 – by the recharge water-work "Dębina" in Poznań (eastern part of the water-work); 4 – by the recharge water-work "Dębina" in Poznań (southern part of the water-work); 5 – north of the Chemical Plants in Luboń; 6 – by the Kątnik village; 7 – in Rogalinek – south of the car bridge; 8 – by the radial well on the costal water-work in the village Krajkowo; 9 – from the protection canal by the coastal water-work in Krajkowo; 10 – by the water-work in Śrem





- **Rys. 21.** Stany rzeki Warty w rejonie ujęcia infiltracyjnego "Dębina" w okresie od stycznia 2002 do listopada 2003 roku i zaznaczone trójkątem daty pobierania próbek wody z rzeki do analizy fizyczno-chemicznej
- **Fig. 21.** Water levels of the Warta River in the region of the recharge water-work "Dębina" in the period from January 2002 to November 2003 and dates of river water sampling for physical-chemical analysis marked with triangles





Fig. 22. Average As, Sb, Se concentrations in water samples of the Warta River determined for all investigation sites in the specified month

Najwyższe oznaczone stężenie arsenu ogólnego dla próbek wód pobranych z rzeki Warty wynosiło 1,89 ng/mL As, w sierpniu 2003 roku poniżej Zakładów Chemicznych w Luboniu (stanowisko badawcze nr 5), a najniższe 0,24 ng/mL As – w kwietniu 2003 roku przy ujęciu wód podziemnych w Śremie (stanowisko badawcze nr 10). Średnia zawartość arsenu dla próbek wód z rzeki Warty (dla trzynastu opróbowań) wyniosła 0,83 ng/mL As. Stężenie antymonu ogólnego kształtowało się w przedziale od 0,14 ng/mL Sb (kwiecień 2003 rok) do 1,54 ng/mL Sb (wrzesień 2003 rok), natomiast średnie stężenie dla trzynastu opróbowań wyniosło 0,43 ng/mL Sb. Najniższe i najwyższe stężenie antymonu ogólnego oznaczono w próbkach pobranych przy moście Bolesława Chrobrego w Poznaniu (stanowisko nr 1). W przypadku selenu najwyższe stężenie (1,22 ng/mL Se) oznaczono w sierpniu 2003 roku (stanowisko badawcze nr 2). Najniższe w maju 2003 roku na poziomie 0,23 ng/mL Se (stanowisko nr 1). Stwierdzona średnia zawartość selenu dla trzynastu opróbowań wyniosła 0,38 ng/mL Se. Dla próbek wód pobranych z kanału ochronnego w rejonie Krajkowa stwierdzono zbliżony poziom stężeń mikroskładników jak w rzece Warcie, czego można było się spodziewać, gdyż jest on bezpośrednio zasilany z koryta Warty.

Analizując wyniki badań nieorganicznych form specjacyjnych, możemy stwierdzić, iż As(III) przeważał dla większości próbek pobranych w miesiącach: luty, październik 2002 roku oraz w marcu i kwietniu 2003 roku. Dla pozostałych opróbowań dominowała forma As(V). W przypadku oznaczeń antymonu możemy zaobserwować dla większości próbek wód rzeki Warty przewagę Sb(III), natomiast dla próbek pobranych w miesiącach: maj, czerwiec i listopad 2003 roku przewagę Sb(V). Selen natomiast w czasie badań występował głównie na czwartym stopniu utlenienia (Se(IV)).

W celu przejrzystej ilustracji wzajemnych stosunków nieorganicznych form specjacyjnych As w wodach rzeki wykonano histogramy (rys. 23) przedstawiające te stosunki dla wód rzeki Warty jako głównego źródła wód infiltracyjnych dla ujęć komunalnych w dolinie rzeki Warty.

Na wykresie można zaobserwować, że przewagę stanowi forma As(V). Przewaga ta potęguje się w sposób bardzo wyraźny począwszy od maja 2003 roku, a więc od zarysowanej suszy regionalnej (rys. 4) trwającej nadal do końca badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy.

W dalszej części pracy (rozdział 11) wykorzystano wyniki ogólnej zawartości mikroskładników wód oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych do oceny kształtowania się infiltracji wód powierzchniowych do warstw wodonośnych. Analizą objęto w szczególności ujęcia brzegowe oraz szerzej strefę obszaru zasobowego ujęcia "Mosina–Krajkowo", gdzie wody kanałów: Mosińskiego i Szymanowo–Grzybno infiltrują do warstwy wodonośnej w granicach ukształtowanego leja depresji.

W tabelach od 18 do 20 zestawiono na podstawie danych literaturowych wyniki oznaczeń arsenu, antymonu i selenu w próbkach wód wybranych rzek Polski i Europy, w celu porównania z wynikami oznaczeń mikroskładników dla wód rzeki Warty wykonanych w ramach niniejszej pracy.





Fig. 23. Mutual relations of inorganic speciation forms of As in the Warta River water determined for all investigation sites in the period: February 2002–November 2003

Tabela 18. Stężenia As ogólnego oraz jego nieorganicznych form specjacyjnych w rzece Warcie i niektórych rzekach Polski i Europy

Deala	As(III)	As(V)	- Źródło		
КZЕКА		[ng/n	ZIOUIO		
Warta	do 1,45	do 1,25	od 0,24 do 1,89	Niniejsza praca	
Wisła	0,134	1,02	1,15	J. Chwastowska i in., 1996	
Odra	_	-	od 0,38 do 8,1	E. Adamiec, 2002	
Odra	-	-	do 8,8	T. Jasiak, 2003	
Odra – na wysokości elektrowni Dolna Odra	-	-	od 1,50 do 4,25	M. Siepak i in., 2004a	
Czarna Woda – dopływ Baryczy	do 0,39	do 0,33	od 0,53 do 0,64	M. Siepak i in., 2003c	
Tamiza	_	-	od 0,71 do 5,00	C. Neal, A.J. Robson, 2000	
Pad	_	-	1,3	M. Pettine i in., 1992	
Scheldt	0,026	15,5	-	D. Chakraborti i in., 1980	

 Table 18. Concentrations of total As contents and its inorganic species in the Warta River and in the chosen rivers of Poland and Europe

Tabela 19. Stężenia Sb ogólnego oraz jego nieorganicznych form specjacyjnych w rzecze Warcie i niektórych rzekach Polski i Europy

	Sb(III)	Sb(V)	Sb(og)	1	
Rzeka		[ng/m	L]	- Zródło	
Warta	do 0,62	do 0,92	od 0,14 do 1,54	Niniejsza praca	
Wisła	_	0,288	0,291	S. Garboś i in., 2000	
Wisła	-	-	0,60	A. Postupolski, J. Golimowski, 1991	
Wisła	0,003	0,13	-	J. Chwastowska i in., 1995	
Odra – na wysokości elektrowni Dolna Odra	-	-	od 0,60 do 1,10	M. Siepak i in., 2004a	
Czarna Woda – dopływ Baryczy	do 0,55	do 0,33	od 0,29 do 0,88	M. Siepak i in., 2003c	
Tamiza	_	_	do 1,73	C. Neal, A.J. Robson, 2000	
Trent	-	-	od 0,57 do 2,93	C. Neal, A.J. Robson, 2000	

 Table 19. Concentrations of total Sb contents and its inorganic species in the Warta River and in the chosen rivers of Poland and Europe

Tabela 20. Stężenia Se ogólnego oraz jego nieorganicznych form specjacyjnych w rzece Warcie i niektórych rzekach Polski

 Table 20. Concentrations of total Se contents and its inorganic species in the Warta River and in the chosen rivers of Poland

	Se(IV)	Se(VI)	Se(og)	Źródła
Киека		[ng/mI	Zrodio	
Warta	do 0,57	do 0,98	od 0,23 do 1,2	2 Niniejsza praca
Odra – na wysokości elektrowni Dolna Odra	-	-	do 0,25	M. Siepak i in., 2004a
Czarna Woda – dopływ Baryczy	do 0,34	do 0,08	od 0,33 do 0,3	6 M. Siepak i in., 2003c

Zawartość badanych mikroskładników w wodach Kanału Mosińskiego i kanału Szymanowo-Grzybno

Próbki wód powierzchniowych do analizy chemicznej pobrano z Kanału Mosińskiego i Szymanowo–Grzybno oraz z dwóch rowów melioracyjnych; łącznie 18 prób. Miejsca pobierania próbek wód powierzchniowych zaznaczono na rysunku 24. Wyniki oznaczeń arsenu, antymonu i selenu zestawiono w tabeli 21.

W próbkach wód powierzchniowych pobranych z Kanału Mosińskiego i kanału Szymanowo–Grzybno możemy zaobserwować wzrost arsenu i selenu ogólnego wraz z obniżaniem się stanów wód w omawianych ciekach. Mamy zatem podobną sytuację, jaką zaobserwowano dla wód rzeki Warty, gdzie wzrastają stężenia As ogólnego wraz ze zmniejszaniem się przepływów.



Rys. 24. Lokalizacja miejsc pobierania próbek wód powierzchniowych z Kanału Mosińskiego, kanału Szymanowo–Grzybno, rowów melioracyjnych i starorzeczy w rejonie ujęcia "Mosina–Krajkowo"

I – miejsca pobierania próbek wód powierzchniowych; II – otwory badawczo-obserwacyjne; III – studnie ujęcia brzegowego i ujęcia tarasowego; 19 – Kanał Mosiński; 20 – kanał Szymanowo–Grzybno w Sulejewie; 21 – kanał Szymanowo–Grzybno w Grzybnie; 22 – staw w Grzybnie; 23 – kanał Szymanowo–Grzybno w Żabnie; 24 – kanał Szymanowo–Grzybno przy drodze Mosina–Baranowo; 25 – rów melioracyjny przy drodze Żabno–Krajkowo; 26 – Rów Miecznikowski w Radzewicach; od 27 do 30 – starorzecza w rejonie Krajkowa

Fig. 24. Sampling sites location of surface water from the Mosiński Canal, Szymanowo–Grzybno Canal, drainage ditches and ox-bows in the region of the "Mosina–Krajkowo" wellfield

I – sampling sites of surface water; II – piezometers; III – wells of the coastal and terrace wellfield; 19 – Mosiński Canal; 20 – Szymanowo–Grzybno Canal in Sulejewo; 21 – Szymanowo–Grzybno Canal in Grzybno; 22 – a pond in Grzybno; 23 – Szymanowo–Grzybno Canal in Żabno; 24 – Szymanowo–Grzybno Canal by the road Mosina–Baranowo; 25 – drainage ditch by the road Żabno–Krajkowo; 26 – Miecznikowski ditch in Radzewice; 27–30 – ox-bows in the Krajkowo region

Najwyższe stężenie arsenu ogólnego dla omawianych cieków oznaczono w czerwcu 2003 roku w wodzie kanału Szymanowo–Grzybno i wynosiło ono 3,51 ng/mL As (stanowisko nr 21). Średnia zawartość arsenu w analizowanych próbkach wynosiła 1,21 ng/mL As, a zatem jest wyższa niż dla rzeki Warty. W przypadku antymonu ogólnego najwyższe stężenie to 0,75 ng/mL Sb (stanowisko nr 19), średnia zawartość wynosiła 0,36 ng/mL Sb, a najniższe to 0,11 ng/mL Sb (stanowisko nr 20 i 24). Najniższe stężenie dla arsenu i antymonu oznaczono w próbkach

Tabela 21. Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w badanych próbkach wód powierzchniowych z Kanału Mosińskiego, kanału Szymanowo–Grzybno i rowów melioracyjnych (numeracja stanowisk badawczych zgodna z rys. 24)
Table 21. Total As, Sb and Se contents and concentrations of their iorganic species in water sampled from the Mosiński Canal, Szymanowo–Grzybno Canal and drainage ditches (numbers of the investigation sites consistent with Fig. 24)

Numer stanowiska	As(III) [ng/mL]	RSD [%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
						Pa	ździer	nik 200)1						
26	0,26	7,7	0,16	0,42	7,1	0,32	6,7	0,28	0,60	6,3	0,15	9,1	0,10	0,25	10,9
							Luty	2002							
20	0,19	8,1	0,17	0,36	4,9	0,10	20,5	0,04	0,11	27,7	0,22	11,0	0,03	0,25	10,8
23	0,53	2,6	0,34	0,87	3,6	0,16	18,2	0,16	0,32	11,5	0,20	6,4	0,16	0,36	4,9
24	0,29	3,8	0,15	0,44	3,1	0,11	23,3	<0,04	0,11	23,0	0,25	7,8	0,20	0,45	4,5
						k	Wieci	eń 2002							
21	0,48	5,5	0,38	0,86	4,0	0,20	8,8	0,08	0,28	8,3	0,17	13,2	0,05	0,22	10,3
23	0,40	4,8	0,37	0,77	3,2	0,24	8,9	0,17	0,41	5,2	0,13	17,9	0,10	0,23	9,9
24	0,32	5,0	0,45	0,77	3,8	0,27	8,6	0,18	0,45	3,1	0,18	15,2	0,08	0,26	9,8
						Pa	ździer	nik 200	2						
19	0,39	9,8	0,46	0,85	4,2	0,10	12,5	0,24	0,34	7,7	0,16	10,1	0,12	0,28	8,2
21	0,80	7,3	0,59	1,39	3,5	0,16	14,1	0,20	0,36	7,5	0,20	8,9	0,13	0,33	7,2
22	0,38	7,3	0,45	0,83	4,0	0,16	14,8	0,20	0,36	7,8	0,20	11,1	0,13	0,33	9,9
23	0,64	7,4	0,46	1,10	3,2	0,14	10,5	0,14	0,28	9,0	0,29	6,1	0,17	0,46	4,3
24	0,66	8,4	0,34	1,00	3,9	0,13	13,2	0,16	0,29	9,0	0,29	8,1	0,10	0,39	6,4
25	0,57	7,5	0,50	1,07	2,3	0,17	13,1	0,11	0,28	8,9	0,29	8,0	0,12	0,41	4,4
						C	Czerwi	ec 2003							
19	0,90	6,5	0,89	1,79	2,0	0,22	5,0	0,53	0,75	5,1	0,40	6,0	0,23	0,63	4,9
21	1,79	5,5	1,72	3,51	1,5	0,10	8,0	0,11	0,21	9,1	0,32	6,0	0,25	0,57	4,8
23	0,99	6,3	1,42	2,41	1,9	0,32	3,9	0,33	0,65	6,5	0,24	7,1	0,18	0,42	5,1
24	0,68	8,5	0,96	1,64	2,2	0,11	7,9	0,34	0,45	6,1	0,30	6,5	0,27	0,57	4,9
25	0,90	5,9	0,84	1,74	2,3	0,14	9,1	0,10	0,24	9,0	0,56	4,1	0,20	0,76	3,8

pobranych w lutym 2002 roku. Dla selenu najwyższe stężenie wynosiło 0,76 ng/mL Se w próbce wody pobranej z rowu melioracyjnego (stanowisko nr 25), natomiast najniższe stężenie to 0,22 ng/mL Se, oznaczone w kwietniu 2002 roku. Średnia zawartość dla pięciu opróbowań wynosiła 0,39 ng/mL Se i jest identyczna jak dla rzeki Warty. Analizując wyniki oznaczeń arsenu ogólnego dla próbek wód pobranych z kanału Szymanowo–Grzybno, można stwierdzić spadek stężenia tego pierwiastka na drodze jego przepływu pomiędzy kolejnymi stanowiskami badawczymi (nr od 20 do 24). Takiej zależności nie stwierdzono dla wyników oznaczeń antymonu i selenu.

W przypadku oznaczeń specjacyjnych arsenu i antymonu dla większości próbek dominuje forma As(III) i Sb(III), odmiennie natomiast układ specjacyjny wygląda w przypadku próbek pobranych w czerwcu 2003 roku dla antymonu, kiedy to przeważała forma Sb(V). Selen dominował natomiast we wszystkich badanych próbkach jako Se(IV). Porównując wyniki analizy specjacyjnej wód pobranych z kanałów i rowów melioracyjnych, należy stwierdzić, że rysuje się równowaga tych form z tendencją do przewagi As(III), Sb(III) i Se(IV), co może świadczyć o tym, że w ciekach o niewielkich szerokościach i krótkim biegu układ specjacyjny jest zbliżony do układu dla wód gruntowych.

Podsumowując ogólna zawartości arsenu, antymonu i selenu w wodach powierzchniowych objętych badaniami w latach 2001–2003 kształtowała się dla:

- rzeki Warty i kanału ochronnego w Krajkowie od 0,24 do 1,89 ng/mL As; od 0,14 do 1,54 ng/mL Sb i od 0,23 do 1,22 ng/mL Se (tab. 24);
- stawów infiltracyjnych i starorzeczy w "Dębinie" od 0,47 do 1,31 ng/mL As; od 0,26 do 0,84 ng/mL Sb i od 0,22 do 0,57 ng/mL Se (tab. 25);
- starorzeczy w Luboniu od 0,77 do 3,91 ng/mL As; od 0,29 do 2,16 ng/mL Sb i od 0,28 do 0,62 ng/mL Se (tab. 26);
- kanałów: Mosińskiego i Szymanowo–Grzybno oraz rowów melioracyjnych od 0,36 do 3,51 ng/mL As; od 0,11 do 0,75 ng/mL Sb i od 0,22 do 0,76 ng/mL Se (tab. 21);
- starorzeczy w rejonie Krajkowa od 0,61 do 0,99 ng/mL As; od 0,26 do 0,85 ng/mL Sb i od 0,26 do 0,53 ng/mL Se (tab. 21).

W celu przejrzystej prezentacji uzyskanych wyników badań ogólnej zawartości mikroskładników dla wszystkich próbek wód powierzchniowych badanego obszaru wykonano wykresy skrzynkowe (rys. 25). Na podstawie danych zestawionych powyżej i przedstawionych w sposób graficzny na rysunku 25 można stwierdzić, że najwyższe stężenia As i Sb oznaczono dla wód pobranych ze starorzeczy w Luboniu, natomiast najniższe w wodach rzeki Warty oraz kanałów i rowów melioracyjnych. Selen dla wszystkich badanych wód występował na niskim poziomie stężeń w przedziale od 0,22 do 1,22 ng/mL Se.

W przypadku oznaczeń specjacyjnych w wodach rzeki Warty zaobserwowano w zasadzie stałą przewagę As(V) nad formą As(III) i okresowo dla Sb(V) nad Sb(III) oraz sporadycznie dla Se(VI) nad Se(IV). W przypadku wód pobranych ze stawów infiltracyjnych i starorzeczy na ujęciu "Dębina" w Poznaniu, które są zasilane bezpośrednio wodą pompowaną z rzeki Warty, kiedy to zachodzi natlenianie wód, stwierdzono zdecydowaną przewagę As(V) nad As(III) i Sb(V) nad Sb(III) oraz w wyższym stopniu Se(VI) nad Se(IV), aniżeli miało to miejsce w rzece Warcie. Dla mniejszych cieków i rowów melioracyjnych nie stwierdzono przewagi As(V), Sb(V), Se(VI) nad As(III), Sb(III) i Se(IV). Raczej panowała równowaga między tymi formami, a niekiedy formy As(III), Sb(III), Se(IV) przeważały nad formami As(V), Sb(V) i Se(VI). Tego typu sytuację należałoby wiązać z krótkim czasem na utlenienie się form zredukowanych tych mikroskładników, które dostają



Rys. 25. Porównanie stężeń dla wyników ogólnej zawartości As, Sb i Se w próbkach wód powierzchniowych pobranych w latach 2001–2003

1 – rzeki Warty i kanału ochronnego w Krajkowie; 2 – stawów infiltracyjnych i starorzeczy na ujęciu "Dębina"; 3 – starorzeczy w sąsiedztwie Zakładów Chemicznych w Luboniu; 4 – kanałów: Mosińskiego i Szymanowo–Grzybno oraz rowów melioracyjnych; 5 – starorzeczy w sąsiedztwie bariery brzegowej w Krajkowie; n – liczebność zbioru

Fig. 25. Comparison of total As, Sb and Se contents in surface water samples collected in years 2001–2003

1 – the Warta River and the protection canal in Krajkowo; 2 – infiltration ponds and ox-bows in the water-work "Dębina"; 3 – ox-bows in the surroundings of the Chemical Plants in Luboń; 4 – Mosiński and Szymanowo–Grzybno Canals and drainage ditches; 5 – ox-bows in the surroundings of the coastal barrier in Krajkowo; n – set number

się między innymi do lokalnych cieków o wąskich korytach i spokojnym przepływie wody (kanały i rowy melioracyjne) w wyniku drenażu wód podziemnych z warstw wodonośnych.

11. Kształtowanie się ogólnej zawartości arsenu, antymonu i selenu oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w wodach podziemnych doliny rzeki Warty w warunkach zróżnicowanej presji antropogenicznej

W niniejszym rozdziale omówiono kształtowanie się ogólnej zawartości As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w wodach podziemnych doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem. Dokonano charakterystyki ogólnej zawartości, a także ich nieorganicznych form specjacyjnych na tle warunków krążenia wód podziemnych, z podjęciem próby analizy migracji mikroskładników.

Migracja pierwiastków w środowisku hydrogeologicznym jest procesem bardzo złożonym i zależy od tzw. czynników wewnętrznych i zewnętrznych (A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, 2002). Do czynników wewnętrznej migracji pierwiastków zaliczamy strukturę oraz budowę atomów. Natomiast czynniki zewnętrzne określają warunki środowiska, w którym zachodzi migracja. Dotyczą one temperatury, ciśnienia, stężenia i stopnia jonizacji wody, potencjału redukcyjno-utleniającego czy odczynu pH wody. Ponadto należy uwzględnić sorpcję, która przyczynia się do opóźnienia szybkości migracji pierwiastków w środowisku hydrogeologicznym.

Migracja As w środowisku hydrogeologicznym ograniczona jest silną sorpcją przez substancję organiczną, wodorotlenki żelaza i glinu oraz przez minerały ilaste (A. Widerlund, J. Ingri, 1995; S.K. Acharyya i in., 2000; A. Mucci i in., 2003; O. Sracek i in., 2004). Jony arsenianowe mogą być szybko pochłaniane przez wodorotlenki, co wpływa na tempo ich migracji (J.A. Indulski, 1990). Zróżnicowanie form arsenu zależy nie tylko od warunków redukcyjno-utleniających (D.L. Corwin i in., 1999; O. Sracek i in., 2004), ale także od procesów mikrobiologicznych (D. Stüben i in., 2003; R.B. McCleskey i in., 2004), które powodują utlenianie arsenków do arsenianów oraz metylację (A. Kabata-Pendias, 1994; O. Sracek i in., 2004). W warstwie natlenionej (strefie aeracji) występuje w przewadze forma As(V), natomiast w warunkach redukujących przeważa forma As(III) (O. Sracek i in., 2004). W wodzie podziemnej arsen migruje najczęściej w postaci różnych anionów: AsO₄³⁻, H₂AsO₃⁻, HAsO₄⁻, H₂AsO₄⁻, AsO₂⁻, HAsO₃⁻, AsO₃⁻ oraz obojętnych cząsteczek H₂AsO₃ (A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, 2002; S. Maity i in., 2004). Pozostają one ze sobą w określonych warunkach pH i Eh. Anion HAsO₄²⁻ dominuje w wodzie przy pH > 7,2, poniżej tej wartości dominującą formą jest zwykle anion H_2AsO_4 .

Migracja Sb w środowisku hydrogeologicznym może być spowolniona przez sorpcję na minerałach ilastych oraz na substancji organicznej (E. Merian, 1991;

A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1999). Forma, w jakiej występuje Sb, jest uzależniona w dużej mierze od pH i Eh wód oraz obecności mikroorganizmów (M. Filella i in., 2002a). Jak podają M. Filella i in. (2002a), przemiana wewnętrzna różnych form utlenienia w zależności od warunków redukcyjno-utleniających zachodzi niekoniecznie w sposób ciągły. W literaturze trudno jest doszukać się badań nad kinetyką utleniania Sb(III) w wodach naturalnych. Opublikowane obserwacje wydają się wskazywać, że przy naturalnych stężeniach Sb(III) jest w minimalnym stopniu utleniany do Sb(V). K.K. Bertine i D.S. Lee (1983) stwierdzili, że Sb(III) jest gwałtownie utleniany do Sb(V) w wodach dobrze natlenionych, możliwe, że przy udziale bakterii. Ta hipoteza poparta jest istnieniem bakterii utleniających (Stibiobacter), które utleniają Sb₂O₃ do mineralnego Sb(V) (N.N. Lyalikova, 1978). Zaobserwowano, że utlenienie formy Sb(III) do Sb(V) zmniejsza się wraz ze wzrastającym zakwaszeniem próbek wód. Niewiele informacji jest dostępnych na temat redukcji Sb(V) w środowisku beztlenowym. K.K. Bertine i D.S. Lee (1983) próbowali wyjaśnić zachowanie Sb(V) w obecności wód zawierających siarczki. Stwierdzili, że Sb(V) jest wolno redukowany do Sb(III), w zależności od koncentracji siarczku w wodzie. Jak podają M. Filella i in. (2002a), stwierdzono obecność form Sb(III) w wodach natlenionych i form Sb(V) w wodach beztlenowych, co może wskazywać na ważną rolę, jaką odgrywa kinetyka reakcji w zachowaniu się antymonu w środowisku.

Migracja Se w środowisku hydrogeologicznym jest ograniczana przez tlenki żelaza, minerały ilaste oraz materię organiczną (A. Kabata-Pendias, 1994). W wodach podziemnych zależy ona od potencjału redukcyjno-utleniającego, odczynu pH wody oraz aktywności mikroorganizmów (J.P. Diaz i in., 1996). Podstawową formą, w jakiej migruje selen w wodach podziemnych o odczynie zbliżonym do obojętnego, jest anion SeO₄²⁻ (J.P. Diaz i in., 1996) oraz w postaci HSeO₄⁻ (A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, 2002). W wodach o niskim potencjale utleniającym selen migruje zwykle w postaci jonu HSe⁻ (A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, 2002).

Próbki wód podziemnych do analizy fizyczno-chemicznej pobrano ze studni i otworów obserwacyjnych na terenie:

- ujęcia wód podziemnych "Dębina" w Poznaniu,
- Zakładów Chemicznych S.A. w Luboniu,
- ujęcia wód podziemnych "Mosina–Krajkowo",
- ujęcia wód podziemnych "Przywale" w Śremie.

W próbkach wód podziemnych dokonano oznaczeń ogólnej zawartości As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych metodą HGAAS, przy granicach wykrywalności 0,04 ng/mL dla As i Sb oraz 0,03 ng/mL dla Se. W celu porównania uzyskanych wyników badań, dla wybranych próbek dokonano oznaczeń mikroskładników z wykorzystaniem metod HGICP-OES i HPLC-HGAAS.

11.1. Infiltracyjne ujęcie wód podziemnych "Dębina" – jednowarstwowy system wodonośny w zasięgu aglomeracji miejsko-przemysłowej

Zadaniem badawczym dla ujęcia infiltracyjnego "Dębina" była próba wykorzystania oznaczeń ogólnej zawartości mikroskładników oraz ich form specjacyjnych dla rozróżnienia strumieni wód podziemnych ukształtowanych pod wpływem:

- zasilania bocznego od strony krawędzi wysoczyzny morenowej,
- dopływu podziemnego wód wzdłuż osi zbiornika wodonośnego doliny rzeki Warty,
- infiltracji wód powierzchniowych z koryta rzeki Warty i ze stawów infiltracyjnych na terenie ujęcia.

Wody podziemne, które przemieszczają się od strony zabudowy miejsko-przemysłowej Poznania i Lubonia (rys. 26), poddane są silnej presji antropogenicznej.

Próbki wód podziemnych do analizy chemicznej z terenu ujęcia w "Dębinie" zostały pobrane trzykrotnie (listopad 2001, październik 2002, przełom czerwca i lipca 2003). Próbki pobrano z otworów badawczo-obserwacyjnych, których rozmieszczenie przedstawiono na rysunku 26.

Podczas pobierania próbek w listopadzie 2001 roku na ujęciu "Dębina" panowały warunki hydrodynamiczne określone przez zmniejszony pobór wody z ujęcia (37 000–39 000 m³/d) przy pracy tylko jednej bariery studni (lewar I, rys. 26). W okresie poprzedzającym opróbowanie uformował się stożek represji zwierciadła wód podziemnych, podtrzymywany dodatkowo wysokimi stanami rzeki Warty (53,70–53,98 m n.p.m.). Kolejne opróbowanie (październik 2002) zostało przeprowadzone przy średnich niskich stanach wód rzeki Warty (52,30–52,60 m n.p.m.), w warunkach zwiększonego poboru wody z ujęcia w ilości od 50 000 do 52 000 m³/d i obniżeniu zwierciadła wód podziemnych w postaci leja depresji (depresja w studni zbiorczej lewarów wynosiła 2–3 m). Na przełomie czerwca i lipca 2003 roku dokonano trzeciego, ostatniego opróbowania, przy średnich niskich stanach wód rzeki Warty (51,69–52,07 m n.p.m.) i przy poborze wody z ujęcia w ilościach od 51 000 do 62 000 m³/d (depresja w studni zbiorczej wynosiła 3,7 m).

Mapa hydroizohips (rys. 26) ilustruje warunki krążenia wód podziemnych przy stanie średnim niskim rzeki Warty (51,69 m n.p.m.) w czerwcu 2003 roku (trzecie opróbowanie). Warunki te kształtowały się głównie pod wpływem strumieni wód gruntowych napływających od strony zabudowy Lubonia i Dębca oraz pod wpływem wód infiltracyjnych ze stawów, przy braku znaczącego zasilania wodą z koryta rzeki Warty, ze względu na jego niskie stany.

Na podstawie wyników badań uzyskanych dla południowej części ujęcia "Dębina" stwierdzono różne poziomy stężeń mikroskładników, odzwierciedlających hydrogeologiczne warunki przepływu wód podziemnych w tej części obszaru badań.

Najwyższe stężenia arsenu ogólnego oznaczono w południowo-zachodniej części ujęcia i wyniosły one 2,31 ng/mL As w latach 2001 i 2002 oraz 2,97 ng/mL As w 2003 roku (piezometr W3) – rys. 27, fig. A. Na zbliżonym poziomie stężeń arsen występował w piezometrze A11, w którym oznaczono w kolejnych latach badań



Rys. 26. Mapa hydroizohips w okresie średnich niskich stanów wód powierzchniowych i podziemnych (30 czerwca 2003)

1 – studnie; 2 – otwory badawczo-obserwacyjne; 3 – wodowskaz; 4 – kierunki przepływu wód podziemnych; 5 – hydroizohipsy w m n.p.m.; 6 – miejsca pobierania próbek wód powierzchniowych

Fig. 26. Hydroizohypse map in the period of average low surface and ground water levels (30 th June 2003)

1 – wells; 2 – piezometers; 3 – water gauge; 4 – ground water flow directions; 5 – hydroizohypse m a.s.l.; 6 – sampling sites of surface water



Rys. 27. Izolinie stężeń As, Sb i Se ogólnego w wodach podziemnych infiltracyjnego ujęcia "Dębina" w Poznaniu (czerwiec/lipiec 2003) Fig. 27. Isolines defining total As, Sb and Se concentrations in ground water of the recharge wellfield "Dębina" in Poznań (June/July 2003)

2,29 ng/mL As; 2,25 ng/mL As i 2,64 ng/mL As. Taki rozkład stężeń arsenu w wodach podziemnych doliny rzeki Warty przy Luboniu można wiązać z dopływem zanieczyszczonych wód gruntowych od strony południowo-zachodniej, a więc od strony zabudowy miejsko-przemysłowej.

Wzdłuż meandru Warty pod Luboniem, w części południowej ujęcia, stężenia arsenu ogólnego w piezometrach i rzece Warcie występowały na zbliżonym poziomie. Podczas opróbowania w 2003 roku stwierdzono w piezometrach S1 i S2, położonych na łuku meandru rzeki, stężenia od 1,27 do 1,53 ng/mL As, a w rzece Warcie 1,09 ng/mL As. Na uwagę zasługuje wyższe stężenie arsenu w próbkach wód pochodzących z piezometru S1 (1,53 ng/mL As), w stosunku do wód z piezometru S2 (1,27 ng/mL As), które może świadczyć o mieszaniu się w tej strefie wód infiltracyjnych rzeki Warty z zanieczyszczonymi wodami gruntowymi dopływającymi do ujęcia doliną Warty z terasy przy Luboniu (przekrój hydrogeologiczny, rys. 28), gdzie istniały pola irygacyjne dla ścieków odprowadzanych z Zakładów Ziemniaczanych w Luboniu.

Na wysokości autostrady A2 (w dalszej części pracy odcinek ujęcia zajęty przez autostradę nazywany będzie częścią środkową ujęcia) następuje spadek stężeń arsenu (rys. 27, fig. A). Taki rozkład stężeń należy wiązać ze zmianą reżimu przepływu wód podziemnych, po włączeniu do eksploatacji stawów osłonowych (rys.



Rys. 28. Przekrój hydrogeologiczny B-B' w rejonie infiltracyjnego ujęcia wody "Dębina" przy zakolu Warty pod Luboniem (infiltracyjny strumień wód z koryta Warty do ujęcia) (J. Przybyłek, 1995a)

1– piaski; 2 – żwiry; 3 – iły; 4 – osady czwartorzędowe; 5 – osady trzeciorzędowe; 6 – położenie zwierciadła wody; 7 – strefa zafiltrowania otworu

- Fig. 28. Hydrogeological cross-section B-B' in the region of the "Dębina" recharge water-work by the Warta bend near Luboń (water infiltrating from the Warta River bed to the wellfield) (J. Przybyłek, 1995a)
 - 1 sands; 2 gravel; 3 clays; 4 Quaternary sediments; 5 Tertiary sediments; 6 water level; 7 well screen

26 – stawy od S1 do S3 i od N1 do N3) wzdłuż biegu autostrady i zaprzestaniu eksploatacji studni położonych w obecnym pasie autostrady A2.

Od 2003 roku zaobserwowano wzrost stężeń arsenu w próbkach wód pobranych z północnej oraz północno-zachodniej części ujęcia – rys. 27, fig. A (piezometry: D3, D4, 4/1p, 13/1p, 14/1p, W8, W9 i W11) w stosunku do lat wcześniejszych, co należy wiązać ze zwiększonym dopływem zanieczyszczonych wód gruntowych od strony Poznania i z głębszym lejem depresyjnym w okresie nasilającej się suszy meterologiczno-hydrologicznej.

Najwyższe stężenie antymonu ogólnego oznaczono (tak jak w przypadku arsenu) w południowo-zachodniej części ujęcia do 0,99 ng/mL Sb – rys. 27, fig. B (piezometr A11). Średnia zawartość antymonu dla wszystkich trzech opróbowań utrzymywała się na poziomie nie przekraczającym 0,45 ng/mL Sb, a najniższe stężenie wynosiło 0,15 ng/mL Sb (piezometr W8 – 2001 rok). W 2003 roku poziom stężeń w obu częściach ujęcia był podobny, z wyraźnym spadkiem zawartości Sb w rejonie pasa autostrady, gdzie miała miejsce wzmożona infiltracja wód ze stawów osłonowych (rys. 26).

W przypadku selenu ogólnego (rys. 27, fig. C) widać (tak samo jak dla wcześniej opisanych mikroskładników), że zanieczyszczenia dopływają na ujęcie od strony Lubonia i Dębca. Zaobserwowano tendencję spadkową selenu w kierunku wschodnim (w stronę koryta rzeki Warty). Taki rozkład stężeń spowodowany jest dominacją w tej części ujęcia wód z infiltracji sztucznej. Również niższe stężenia selenu odnotowano w części środkowej ujęcia. W latach 2001 i 2002 najwyższe stężenie selenu ogólnego oznaczono w południowo-zachodniej części ujęcia i wynosiło 0,49 ng/mL Se (piezometr A8; 2001 rok) oraz 0,51 ng/mL Se (piezometr A11; 2002 rok). W roku 2003 zaobserwowano wyraźny wzrost stężeń w piezometrach: W8, W9, W10 i W11, a zatem w północnej i północno-zachodniej części ujęcia, co stwierdzono już wcześniej dla As i Sb (rys. 27, fig. C).

Zakres zmienności stężeń mikroskładników w poszczególnych latach przedstawiono na rysunku 29 w postaci wykresów skrzynkowych. W latach 2001 i 2002 mikroskładniki występowały na niższym poziomie stężeń niż w 2003 roku. Wyraźny wzrost stężeń mikroskładników zarówno w próbkach wód podziemnych pobranych ze strumieni napływających do ujęcia od strony miasta Lubonia i Poznania, jak i w strumieniu wód pochodzącym ze sztucznego zasilania, nastąpił wskutek suszy meteorologiczno-hydrologicznej, która rozpoczęła się w drugiej połowie 2002 roku (opady – rys. 4; stany Warty – rys. 21).

W okresie opróbowania w 2003 roku w wyniku wzrostu poboru wód z ujęcia w stosunku do roku 2001 i utrzymujących się średnich niskich stanów wód rzeki będących skutkiem suszy nastąpiło obniżenie się zwierciadła wód podziemnych, co wywołało wzrost dopływu zanieczyszczonych wód gruntowych do ujęcia. Również woda infiltracyjna czerpana z Warty dla zasilania stawów infiltracyjnych zawierała wyższe stężenia mikroskładników, co wykazano w rozdziale 10.

Porównując uzyskane wyniki badań (rys. 29) z wynikami uzyskanymi dla doliny rzeki Warty (ujęcie "Dębina") i Teleszyny (tab. 36) w rejonie zbiornika zaporowego "Jeziorsko", można stwierdzić, że dla badanych fragmentów dolin rzecznych mikroskładniki wód podziemnych występują na zbliżonym poziomie stężeń. W celu porównania uzyskanych wyników oznaczeń ogólnej zawartości As i Sb metodą HGAAS wykonano dla wytypowanych próbek wód podziemnych analizy porównawcze metodą HGICP-OES w Uniwersytecie Masaryka w Brnie (Czechy). Uzyskane wyniki oznaczeń zestawiono w tabeli 22.

Uzyskane wyniki oznaczeń mikroskładników dla obu metod analitycznych występują na zbliżonym poziomie stężeń. Uwzględniając, że jest to analiza mikrośladowa, a różnica wyników nie przekracza 20%, można uznać wyniki za porównywalne.

Na rysunku 30 przedstawiono mapę z diagramami procentowego udziału nieorganicznych form specjacyjnych mikroskładników dla opróbowania z czerwca/lipca 2003 roku. W strumieniu wód podziemnych, od strony zabudowy Lubonia (część południowo-zachodnia ujęcia – otwory W3, W5 i A9), widoczna jest przewaga form As(III), Sb(III) i Se(IV), które uległy redukcji na drodze przepływu (obszar z przewagą wód gruntowych – rys. 30). W części południowej ujęcia, wzdłuż meandru rzeki Warty, wyniki analizy specjacyjnej mikroskładników dla próbek





Fig. 29. Comparison of total As, Sb and Se contents in ground water from the region of the artificial recharge wellfield "Dębina" in years 2001–2003 (n – set number)

wód pochodzących z piezometrów M1, S1 i S2 (redukcja form utlenionych na drodze przepływu) oraz rzeki Warty potwierdzają więź hydrauliczną warstwy wodonośnej z rzeką Wartą, o czym już wcześniej wspomniano podczas omawiania wyników ogólnej zawartości badanych pierwiastków. Wyniki oznaczeń specjacyjnych

Tabela 22. Porównanie ogólnej zawartości As i Sb w wybranych próbkach wód podziemnych infiltracyjnego ujęcia "Dębina" (listopad 2002)

Table 22. Comparison of total As and Sb contents in chosen ground water samples of the"Dębina" recharge water-work (November 2002)								
HG-AAS HGICP-OES								
Nazwa punktu	Strumień	As(og)	Sb(og)	As(og)	Sb(og)			
			Г	/				

Nazwa punktu	Strumień	As(og)	Sb(og)	As(og)	Sb(og)				
		[ng/mL]							
I. C	twory badawc	zo-obserwacyj	ne monitoringu	autostradowe	до				
A1	L	0,92	0,38	1,13	0,39				
A4	Ι	0,48	0,37	0,39	0,46				
A6/1	Р	0,60	0,34	0,53	0,46				
A7	L	0,79	0,36	0,66	0,45				
A9	L	1,61	0,46	1,99	0,42				
II.	Otwory badaw	vczo-obserwad	cyjne monitorin	gu osłonowego)				
D3	Ι	0,40	0,42	0,55	0,68				
D4	Ib	0,37	0,27	0,36	0,39				
M1	Ib	0,57	0,40	0,39	0,56				
S1	Ib	1,30	0,39	0,99	0,37				
W2	М	0,25	0,26	0,39	0,47				
W3	L	2,31	0,45	1,96	0,73				
W6A	Р	0,78	0,30	0,95	0,43				
W9	Р	0,49	0,31	0,47	0,34				
W10	Р	0,47	0,26	0,49	0,38				
W11	Р	0,58	0,29	0,49	0,38				
13/1p	Р	0,48	0,31	0,45	0,37				
III/1A	Ι	0,33	0,20	0,43	0,30				

L – strumień wód podziemnych od strony miasta Lubonia

L – ground water flow from the site of Luboń

P – strumień wód podziemnych od strony miasta Poznania

P – ground water flow from the site of Poznań

I – strumień wód infiltracyjnych ze sztucznego zasilania

I – ground water infiltration from the artificial recharge

Ib – strumień wód z infiltracji brzegowej wody z koryta rzeki Warty

Ib - ground water flow from the coastal infiltration form the Warta bed

M – strumień wód podziemnych przy zakolu rzeki Warty w Marlewie

M - ground water flow by the Warta bend in Marlewo



Rys. 30. Mapa z diagramami procentowego udziału nieorganicznych form specjacyjnych dla opróbowania czerwiec/lipiec 2003

1 – piezometry; 2 – miejsca pobrania próbek wód powierzchniowych; 3 – pole wysokich stężeń mikroskładników; 4 – granica pomiędzy obszarami z przewagą wpływu wód gruntowych i wód infiltracyjnych

Fig. 30. The map with diagrams of inorganic speciation forms percentage of the sampling carried in June/July 2003

1 – piezometers; 2 – sampling sites of surface water; 3 – areas of high microelements concentrations; 4 – border between the areas where the influence of shallow ground water and infiltration ground water exceeds

dla punktów zlokalizowanych na strumieniu wód gruntowych od strony miasta Poznania (W9 i W10) charakteryzują się przewagą As(III) i Se(IV), a w przypadku antymonu Sb(V) – otwór W9. Dla otworów znajdujących się w pobliżu koryta rzeki (obszar z przewagą wód infiltracyjnych, otwory II/1A i III/1A) zaobserwowano przewagę As(V) i Sb(V) oraz dominację Se(IV), co nadaje im podobieństwo do układu specjacyjnego wód rzeki Warty w okresie badań (rys. 30). Na podstawie uzyskanych wyników analizy specjacyjnej (czerwiec/lipiec 2003) wytypowano obszar ujęcia z przewagą wód gruntowych (przewaga form As(III), Sb(III) i Se(IV)) oraz obszar z przewagą wód infiltracyjnych (przewaga form As(V), Sb(V) i Se(VI)).

Ponadto wyniki oznaczeń specjacyjnych nie zamieszczonych na rysunku 30 dla próbek wód pochodzących z piezometrów 13/1p i 14/1p (wody spod stawów 13 i 14 – rys. 26) wykazały, że strumień wód gruntowych od strony miasta Poznania wnika daleko w rejon ujęcia infiltracyjnego.

Dla prezentacji wyników analizy specjacyjnej oraz ogólnej zawartości mikroskładników w próbkach wód podziemnych w okresie badań wykonano diagramy rozrzutów (rys. 31–33). Na tych diagramach można zaobserwować przewagę form zredukowanych w próbkach pobranych ze strumienia wód podziemnych od strony Lubonia i Poznania, w stosunku do próbek wód pobranych ze strumienia wód infiltracyjnych napływających z koryta rzeki Warty oraz ze stawów infiltracyjnych. Ta zależność jest wyraźnie widoczna na przykładzie oznaczeń specjacyjnych arsenu i antymonu. Zastosowanie jednolitych podziałek dla poszczególnych pierwiastków na osiach układu współrzędnych prostokątnych umożliwia bezpośrednie porównanie zmienności stężeń w czasie na przedstawionych diagramach.

Na rysunku 34 przedstawiono wykres zależności pH od Eh dla wyników pomiarów terenowych tych parametrów, przeprowadzonych w trakcie pobierania próbek wód podziemnych czerwiec/lipiec 2003. Każdy z punktów na wykresie został opisany symbolem przyjętej numeracji otworów hydrogeologicznych, z których zostały pobrane próbki wód podziemnych. Następnie, korzystając z diagramu zależności odczynu pH od Eh (J.R. Dojlido, 1995), określono formy specjacyjne, w jakich arsen powinien występować, po czym dokonano porównania z wynikami, jakie uzyskano podczas prac laboratoryjnych. Wyznaczono pola związane z przewagą formy As(III) i As(V). Grupę próbek, w których przeważała forma As(III), pobrano z otworów usytuowanych na dopływie wód gruntowych od miasta Lubonia i Poznania. Taki układ specjacyjny może być spowodowany redukcją tego pierwiastka na drodze migracji poziomej. Próbki wód z przewagą As(V) pobrano w sąsiedztwie nowo wybudowanych stawów infiltracyjnych (otwory: A4, A5 i A6) oraz w sąsiedztwie pogłębionego stawu infiltracyjnego (otwór: 8/1p). Przewaga As(V) może być związana z lepszą infiltracją wód powierzchniowych do warstwy wodonośnej w strefach występowania wyżej wymienionych piezometrów.

Podsumowując, należy stwierdzić, że zarysowany na rysunku 27 (fig. A, B i C) obraz ogólnej zawartości mikroskładników dla całego obszaru ujęcia wyraźnie podkreśla jego podział na część południową i północną, z pasem rozdzielającym wzdłuż biegu autostrady A2, gdzie w wodach podziemnych stwierdzono spadek stężeń badanych mikroskładników w wyniku wybudowania nowych osłonowych stawów infiltracyjnych o dużej sprawności hydraulicznej.



Fig. 31. Total As, Sb and Se contents and mutual relations of their inorganic species in ground water samples from the region of the recharge water-work "Dębina" (November 2001)



Fig. 32. Total As, Sb and Se contents and mutual relations of their inorganic species in ground water samples from the region of the recharge **Rys. 32**. Ogólne zawartości As, Sb i Se oraz wzajemne stosunki ich nieorganicznych form specjacyjnych dla próbek wód podziemnych z terenu infiltracyjnego ujęcia "Dębina" (październik 2002)



Najwyższe stężenie mikroskładników w wodach gruntowych stwierdzono w części południowo-zachodniej ujęcia (rys. 27), co jest wynikiem napływu zanieczyszczonych wód od strony zabudowy miejsko-przemysłowej Lubonia.

Stężenia stwierdzone przy Warcie, w południowej części ujęcia (otwory S1 i S2), świadczą o tym, że woda z koryta rzeki Warty wpływa rozcieńczająco na zanieczyszczenia postępujące jej doliną od strony Zakładów Przemysłowych Lubonia. Jednak część tych zanieczyszczeń może przenikać pod korytem rzeki, wraz z napływem wód podziemnych, spągową częścią osadów dolinnych, w stronę barier studni ujęcia wody (rys. 28). Pozostałe pola niskich stężeń od strony Warty są pod wpływem infiltracji wód z jej koryta i ze stawów infiltracyjnych.

Wyniki analizy specjacyjnej mikroskładników dostarczyły podstaw do ustalenia zasięgu strumienia wód gruntowych napływających od strony miasta Lubonia i Poznania, a tym samym wydzielenia pozostałego rejonu ze zdecydowaną przewagą udziału wód ze sztucznej infiltracji (rys. 30). Szczególnie wyraźnie zarysował się zasięg strumienia od strony infrastruktury miasta Lubonia, gdzie nie tylko wykazano podwyższone zawartości mikroskładników, ale również przewagę form As(III), Sb(III) i Se(IV) nad As(V), Sb(V) i Se(VI).

Na strumieniach dopływających do ujęcia od strony koryta rzeki Warty, stwierdzono równowagę form specjacyjnych lub przewagę form Sb(V) i As(V) we wszystkich próbkach wód podziemnych, pobranych z otworów badawczo-obserwacyjnych, zlokalizowanych bezpośrednio w sąsiedztwie

water-work "Dębina" (June 2003)

koryta rzeki Warty. Od strony południowej są to otwory M1, S1 i S2, a od strony wschodniej II/1A i III/1A. W celach porównawczych podano diagramy procentowej zawartości form dla rzeki Warty i stawu infiltracyjnego (rys. 30).

Zestawione wyniki badań wskazują, że wskutek suszy meteorologiczno-hydrologicznej nastąpił wzrost stężeń mikroskładników w wodach podziemnych napływających w zwiększonej ilości do ujęcia głównie od strony krawędzi wysoczyzny, na której rozmieszczona jest infrastruktura miasta Poznania, oraz z terenów zabudowy miasta Lubonia.

Dla ilustracji zmienności przestrzennej arsenu ogólnego w wodach podziemnych omawianego wycinka doliny rzeki Warty, w nawiązaniu do warunków krążenia wód, przedstawiono na mapie (rys. 35) rozkład stężeń tego pierwiastka w polu hydrodynamicznym ujęcia "Dębina" w strumieniu zanieczyszczonych wód gruntowych, przemieszczających się do barier studziennych ujęcia "Dębina" od strony zabudowy miasta Lubonia. Pokazano również rozkład stężeń arsenu ogólnego w strumieniach wód podziemnych ukształtowanych w zakolach rzeki Warty, gdzie tereny doliny rzecznej objęte są antropopresją przemysłową, w rejonie: Zakładów Ziemniaczanych i Zakładów Chemicznych w Luboniu, z którego to obszaru wyniki badań prezentowane będą w kolejnym punkcie niniejszego rozdziału.



Rys. 34. Wyznaczone pola z przewagą nieorganicznych form specjacyjnych As(III) i As(V) na tle zależności pH od Eh dla pomiarów wód podziemnych z opróbowania czerwiec/lipiec 2003

Fig. 34. Determined fields with domination of inorganic speciation forms of As(III) and As(V) against the background of pH dependence on Eh for ground water measurements from the sampling period June/July 2003





Rys. 35. Izolinie stężeń As ogólnego w wodach podziemnych: infiltracyjnego ujęcia "Dębina" w Poznaniu, zakola rzeki Warty w Marlewie oraz Zakładów Chemicznych w Luboniu (czerwiec/lipiec 2003)

1 - otwory badawczo-obserwacyjne; 2 - stawy infiltracyjne ujęcia wody "Dębina"; 3 - stawy osłonowe ujęcia wody "Dębina"; 4 - starorzecza; 5 - przepompownia wody rzecznej; 6 - granica Zakładów Chemicznych S.A. w Luboniu; 7 – linia kolejowa, 8 – drogi

Fig. 35. Isolines defining total As concentrations in ground water of the recharge water-work "Dębina" in Poznań, bents of the Warta River in Marlewo and Chemical Plants in Luboń (June/July 2003)

1 - piezometers; 2 - infiltration ponds of the "Debina" wellfield; 3 - protection ponds of the "Debina" wellfield; 4 - ox-bows; 5 - river water pumping station; 6 - borders of the Chemical Plants in Luboń; 7 - railway; 8 - roads

11.2. Rejon degradacji wód podziemnych w otoczeniu Zakładów Chemicznych w Luboniu

W niniejszym punkcie podjęto próbę identyfikacji głównych źródeł arsenu, antymonu i selenu w wodach podziemnych oraz dróg ich migracji w warstwie wodonośnej. W próbie tej oprócz stężeń ogólnej zawartości mikroskładników wykorzystano również wyniki analizy specjacyjnej tych pierwiastków z uwzględnieniem kierunków przemieszczania się wód podziemnych określonych na podstawie mapy hydroizohips (rys. 36).



Rys. 36. Mapa hydroizohips w okresie średnich niskich stanów wód powierzchniowych i podziemnych (29 października 2003)

1 – otwór badawczo-obserwacyjny – otwory oznaczone cyfrą jeden przy symbolu posiadają filtr wbudowany w części stropowej warstwy wodonośnej, z wyjątkiem otworu Z1; 2 – wodowskaz; 3 – hydroizohipsy w m n.p.m.; 4 – kierunki przepływu wód podziemnych; 5 – granica Zakładów Chemicznych w Luboniu; 6 – miejsca pobierania próbek wód powierzchniowych

Fig. 36. Hydroizohypse map in the period of average low levels of ground and surface water (29 th October 2003)

1 – piezometers – boreholes marked with number 1 by the symbol have a screen located in the upper part of the aquifer except of the borehole Z1; 2 – water gauge; 3 – hydroizohypse m a.s.l; 4 – ground water flow directions; 5 – border of the Chemical Plants in Luboń; 6 – sampling sites of surface water

Od początku XX wieku Zakłady Chemiczne w Luboniu były w swoim długim okresie działania miejscem produkcji oraz składowania różnego rodzaju surowców, produktów chemicznych oraz odpadów poprodukcyjnych. W tym kontekście można przyjąć, że istnieją dwa główne ogniska zanieczyszczeń dla wód podziemnych (rys. 18 i 36):

- bezpośrednio teren Zakładów Chemicznych, gdzie różne związki wymywane przez opady atmosferyczne poprzez strefę aeracji przedostają się w wyniku infiltracji efektywnej do zwierciadła wody podziemnej;
- ługowane składowisko ługów pokrystalizacyjnych nadbudowane o kilka metrów nad pierwotną powierzchnię tarasy nadzalewowej, z którego otoczenia wymywane związki, poprzez strefę aeracji, przedostają się w głąb warstwy wodonośnej.

Oprócz tych głównych ognisk zanieczyszczeń istniało również do 1991 roku komunalne wysypisko śmieci (rys. 18) (T. Błaszyk, J. Górski, 1996).

Próbki wód podziemnych do analizy fizyczno-chemicznej z terenu Zakładów Chemicznych w Luboniu zostały pobrane siedmiokrotnie w okresie dwóch lat. Próbki pobrano z otworów badawczo-obserwacyjnych sieci monitoringu lokalnego. Miejsca lokalizacji otworów zaznaczono na rysunku 36. W trakcie badań ulegała zmianie liczba punktów, z których pobierano próbki wód podziemnych. Spowodowane to było wahaniami zwierciadła wód podziemnych (osuszenie piezometrów) lub uszkodzeniem niektórych otworów.

Na rysunku 36 przedstawiono mapę hydroizohips dla rejonu Zakładów Chemicznych w Luboniu z okresu opróbowania w październiku 2003 roku. Wyznaczając na tej mapie kierunki przepływu wód podziemnych, można podzielić pole hydrodynamiczne na dwa sektory:

- sektor północny ze strumieniem wód podziemnych spod rejonu Zakładów Chemicznych, kierującym się w stronę zakola Warty pod Marlewem (otwory: F, F1, G, H, L, L1, Z1, Z2, nr 3),
- sektor południowy ze strumieniem wód od linii starorzeczy i składowiska ługów pokrystalizacyjnych przy Luboniu w stronę koryta rzeki Warty, na wysokości wsi Czapury (otwory: A, A1, B, B1, D, E, J, J1).

Wykresy stanów wód podziemnych z okresu badań pozwalają określić amplitudę ich wahań (rys. 37). Amplituda ta jest mniejsza w części południowej obszaru badań o około 2 m (53,5–55,5 m n.p.m.), wzrasta w strumieniu północnym i wynosi 3,5 m (52,0–55,5 m n.p.m). Przy Warcie amplituda wahań zwierciadła wód podziemnych może wzrastać w jeszcze większym stopniu, pozostając w ścisłej zależności od stanów rzeki, które przedstawiono na rysunku 21. W okresie wzmożonych opadów atmosferycznych należy liczyć się również z możliwością podnoszenia się zwierciadła wody gruntowej nieco ponad zaobserwowane stany.

W celu przybliżenia problematyki badawczej zdecydowano się na omówienie wyników badań ogólnej zawartości arsenu, antymonu i selenu na przykładzie wyników uzyskanych dla opróbowania z października 2003 roku.

Dla prezentacji uzyskanych wyników opracowano mapy rozkładu stężeń As, Sb i Se – rys. 38, fig. A, B i C. Stężenia te dotyczą strumieni wód podziemnych przemieszczających się w dolnej części warstwy wodonośnej, miejscami pod scementowanymi piaskami, które występują w strefie oddziaływania istniejących tu ognisk zanieczyszczeń. Strefę cementacji uprzednio luźnych osadów wodonośnych przedstawiono na przekroju hydrogeologicznym (rys. 39).

Najwyższe stężenia arsenu ogólnego związane są z rejonem wylewiska ługów pokrystalizacyjnych (otwór J1; 547,1 ng/mL As – kwiecień 2003 rok) oraz z terenem Zakładów Chemicznych w części, gdzie zlokalizowane są podstawowe obiekty produkcyjne (otwór L1; 99,9 ng/mL As). Stężenia te są wyższe od stwierdzonych w dolnej części warstwy wodonośnej, gdzie wynosiły 84,2 i 46,9 ng/mL As odpowiednio dla otworów obserwacyjnych o symbolach J i L (rys. 38, fig. A oraz przekrój na rys. 39). Taki rozkład stężeń należy wiązać z przenikaniem zanieczyszczeń z powierzchni terenu do warstwy wodonośnej, a następnie ich migracją w tej warstwie. Znaczne zróżnicowanie stężeń w próbkach wód pobranych z części stropowej oraz spągowej warstwy może być spowodowane występowaniem strefy scementowanych piasków, o pogorszonej przepuszczalności, ograniczającej pionową migrację mikroskładników.

Na strumieniu północnym, poza granicą Zakładu Chemicznego, zlokalizowane są otwory o symbolach F1, G, H i nr 3 (rys. 38, fig. A), gdzie stężenia arsenu ogólnego w wodach podziemnych zdecydowanie się obniżają, w porównaniu z wcześniej omówionymi otworami.





^{1 –} wrzesień 2001; 2 – kwiecień 2002; 3 – sierpień 2002; 4 – styczeń 2003; 5 – kwiecień 2003; 6 – czerwiec 2003; 7 – październik 2003

- Fig. 37. Amplitude of ground water level fluctuations in piezometers during the investigation period from September 2001 to October 2003
 - 1 September 2001; 2 April 2002; 3 August 2002; 4 January 2003; 5 April 2003; 6 June 2003; 7 October 2003





Najwyższe stężenia arsenu ogólnego stwierdzono w otworze G (18,1 ng/mL As). W otworze nr 3 przy korycie rzeki Warty zaobserwowano obniżenie się stężeń do 1,27 ng/mL As, a w otworze H – do 0,79 ng/mL As.

Obniżenie się stężenia arsenu w północnej części obszaru jest być może związane z przebiegiem koryta rzeki Warty (rys. 36) w obrębie tarasy zalewowej, gdzie przy dodatkowo zwiększonej miąższości warstwy wodonośnej (rys. 39) dochodzi do częstej zmiany warunków krążenia wód podziemnych przy wezbraniach rzeki i procesu infiltracji wód powierzchniowych, co może sprzyjać zdecydowanemu rozcieńczaniu się związków chemicznych napływających spod Zakładów Chemicznych w tę strefę.

W kierunku na południe od Zakładów Chemicznych w strumieniu wód podziemnych od składowiska ługów pokrystalizacyjnych w stronę koryta Warty (otwory A, A1 i E – mapa hydroizohips, rys. 36), w części spągowej warstwy wodonośnej stwierdzono 0,85 ng/mL As (otwór A1). Stężenie w części stropowej warstwy wodonośnej (otwór A) wynosiło 0,42 ng/mL As i było zbliżone do stężenia w otworze E (0,48 ng/mL As), który położony jest w pobliżu koryta rzeki Warty.





1 – odpady (ługi pokrystalizacyjne); 2 – piaski drobno- i średnioziarniste; 3 – piaski gruboziarniste; 4 – piaski scementowane (piaskowiec antropogeniczny); 5 – iły; 6 – osady czwartorzędowe; 7 – osady trzeciorzędowe; 8 – strefa zafiltrowania otworu; 9 – położenie zwierciadła wody

Fig. 39. Hydrogeological cross-section C-C' across the Warta River valley in the region of the Chemical Plants in Luboń with marked determination results of As(total) from October 2003 (the results for the borehole J1 from April 2003)

1 – wastes (post-crystallisation leachate); 2 – fine – and medium-grained sands; 3-coarse-grained sands; 4 – cemented sands (anthropogenic sandstone); 5-clays; 6 – Quaternary sediments; 7 – Tertiary sediments; 8 – well screen; 9 – water table
Dla antymonu ogólnego najwyższe stężenie, tak jak w przypadku arsenu, związane jest z terenem składowiska ługów pokrystalizacyjnych oraz z terenem Zakładów Chemicznych (rys. 38, fig. B). W części stropowej warstwy wodonośnej występowały wyższe stężenia (piezometry: J1; 15,6 ng/mL Sb oraz L1; 6,70 ng/mL Sb) niż w części spągowej (piezometry: J; 0,83 ng/mL Sb i L; 0,48 ng/mL Sb).

Na strumieniu północnym stężenie antymonu podobnie jak dla arsenu wyraźnie się obniża, co widoczne jest dla otworów o symbolach: F1; 0,26 ng/mL Sb, G; 0,29 ng/mL Sb, H; 0,22 ng/mL Sb i nr 3; 0,18 ng/mL Sb.

Na strumieniu południowym stwierdzono zawartość antymonu 0,68 i 0,54 ng/mL Sb odpowiednio w otworze o symbolu A i A1. Stężenie antymonu maleje w kierunku koryta rzeki Warty do 0,19 ng/mL Sb (piezometr E).

Z powyższej charakterystyki wynika, że zasadnicze ognisko dla As i Sb w wodach podziemnych stanowi składowisko ługów pokrystalizacyjnych, a w mniejszym stopniu teren Zakładów Chemicznych. Wyższe stężenia tych mikroskładników stwierdzono w rejonie składowiska ługów (rys. 38, fig. A i B).

W przypadku oznaczeń selenu ogólnego (rys. 38, fig. C) najwyższe stężenia zaobserwowano wyłącznie na terenie Zakładów Chemicznych (piezometry: L; 1,51 ng/mL Se i L1; 1,85 ng/mL Se) oraz w ich bliskim sąsiedztwie (piezometr: F1; 0,61 ng/mL Se). Niższe natomiast stężenia Se(og) występowały w sąsiedztwie składowiska ługów pokrystalizacyjnych (otwór: J; 0,58 ng/mL Se).

Na strumieniu północnym zaobserwowano spadek stężeń w stosunku do terenu zabudowy Zakładów Chemicznych, co widać na przykładzie następujących otworów: G; 0,58 ng/mL Se, H; 0,31 ng/mL Se i nr 3; 0,50 ng/mL Se.

Podobnie jak dla strumienia północnego niższe stężenie selenu zaobserwowano również w strumieniu południowym. W sąsiedztwie składowiska ługów pokrystalizacyjnych w otworze D oznaczono 0,39 ng/mL Se, a przy składowisku ługów – otwór J: 0,58 ng/mL Se. Stężenie to malało w kierunku rzeki Warty i w otworze E wynosiło 0,25 ng/mL Se.

Porównując wyniki oznaczeń mikroskładników w próbkach skał osadowych z rejonu Lubonia (rozdział 9), gdzie najwyższe stężenia As i Sb oznaczono w sąsiedztwie składowiska ługów pokrystalizacyjnych, z wynikami dla wód podziemnych, mamy potwierdzenie, że głównym źródłem As i Sb w wodach podziemnych jest składowisko ługów pokrystalizacyjnych, a nie Zakłady Chemiczne.

Dokonano porównania zmienności ogólnej zawartości mikroskładników w okresie dwóch lat badań (siedem serii opróbowań) poprzez prezentację wyników z wykorzystaniem wykresów skrzynkowych (rys. 40). Największy wzrost stężeń zaobserwowano po roztopach wiosennych 2003 roku. Suche miesiące półrocza letniego 2003 roku (czerwiec i październik) przyniosły spadek stężeń badanych mikroskładników przy znacznie mniejszym rozrzucie wyników, a najniższe stężenia mikroskładników występowały w grudniu 2002 roku.

W celu porównania uzyskanych wyników oznaczeń ogólnej zawartości As i Sb metodą HG-AAS wykonano dla wytypowanych próbek wód podziemnych analizy porównawcze metodą HGICP-OES w Uniwersytecie Masaryka w Brnie (Czechy). Dokonano również porównania wyników oznaczeń nieorganicznych form specjacyjnych dla arsenu metodą HPLC-HGAAS. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 23. Na podstawie uzyskanych wyników badań międzylaboratoryjnych możemy powiedzieć, że wyniki oznaczeń mikroskładników można uznać za porównywalne i występują one na zbliżonym poziomie stężeń.

W zakresie interpretacji wyników analizy specjacyjnej przedstawiono diagramy ukazujące procentową proporcję pomiędzy oznaczanymi formami nieorganicznymi mikroskładników (rys. 41). Na przykładzie diagramów wykonanych dla wyników oznaczeń z września 2001 roku, dla otworów: L1, L, Z1 i Z2 (w północnej części Zakładów Chemicznych – strumień północny) widać przewagę form utlenionych pierwiastków (otwory L1 i L – migracja pionowa), a następnie ich redukcję na drodze poziomego rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w strumieniu wód podziemnych (otwory Z1 i Z2 – migracja pozioma). W przypadku diagramów wykonanych dla otworów: J1, J, D, A i B możemy zaobserwować migrację pionową



- **Rys. 40.** Porównanie wyników ogólnej zawartości As, Sb i Se w wodach podziemnych z terenu Zakładów Chemicznych w Luboniu w latach 2001–2003
 - 1 wrzesień 2001; 2 kwiecień 2002; 3 sierpień 2002; 4 styczeń 2003; 5 kwiecień 2003; 6 czerwiec 2003; 7 październik 2003; n liczebność zbioru
- Fig. 40. Comparison of total As, Sb and Se contents in ground water from the area of the Chemical Plant in Luboń in years 2001–2003

1 – September 2001; 2 – April 2002; 3 – August 2002; 4 – January 2003; 5 – April 2003; 6 – June 2003; 7 – October 2003; n – set number

ze składowiska ługów pokrystalizacyjnych (przewaga formy utlenionej pierwiastków w otworach J1, J i D) oraz migrację poziomą w strumieniu wód podziemnych, kierującym się w stronę rzeki Warty (sektor południowy), w którym formy utlenione mikroskładników mogą ulegać redukcji na drodze przepływu (otwory A i B).

Na rysunku 42 zamieszczono diagramy rozrzutu w układzie współrzędnych prostokątnych, przedstawiając iloraz form specjacyjnych (As(V)/As(III), Sb(V)/Sb(III), Se(VI)/Se(IV)) w odniesieniu do zawartości ogólnej tych mikroskładników. Diagramy rozrzutów wykonano dla opróbowania wcześniej omawianego, czyli z września 2001 roku.

Analizując wzdłuż osi odciętych wyniki oznaczeń ogólnej zawartości mikroskładników, można zaobserwować najwyższe stężenia dla As i Sb w otworach J, J1 (teren składowiska ługów) oraz L i L1 (teren Zakładów Chemicznych), dla Se zaś w otworach F, F1, L, L1 i Z1, a więc wyłącznie w obszarze północnej zabudowy Zakładów Chemicznych. Z kolei położenie wzajemnych stosunków stężeń form specjacyjnych, naniesionych wzdłuż osi rzędnych układu (rys. 42), wskazuje na grupę prób, gdzie przeważa forma As(V) i Sb(V). W przypadku selenu dominowała forma Se(IV). W rejonach, w których stwierdzono główne ogniska zanieczyszczeń,

Tabela 23. Porównanie ogólnej zawartości As i Sb oraz stężenia nieorganicznych form specjacyjnych As w badanych próbkach wód podziemnych z terenu Zakładów Chemicznych w Luboniu (styczeń 2003)

Table 23. Comparison of total As, Sb contents and As inorganic speciation forms in the investigated ground water samples collected in the region of the Chemical Plants in Luboń (January 2003)

	HGAAS		HGICP-OES		HPLC-HGAAS	
Nazwa punktu	As(og)	Sb(og)	As(og)	Sb(og)	As(III)	As(V)
	[ng/mL]					
А	0,89	1,19	0,31	0,52	_*	_*
A1	1,79	1,61	1,23	0,39	_*	_*
D	0,36	0,84	0,24	0,43	_*	_*
Е	1,22	0,79	1,31	0,21	_*	_*
F	0,88	0,99	0,75	0,39	_*	_*
F1	5,50	0,89	6,20	0,52	_*	4,02
G	7,81	1,02	6,85	0,24	_*	7,10
Н	1,15	0,71	1,04	0,24	_*	_*
J	38,6	1,38	32,8	2,01	_*	36,3
L	42,3	1,58	43,7	1,81	_*	39,9
L1	55,7	1,72	47,7	1,88	_*	59,0
Z2	1,89	0,53	0,98	0,46	_*	_*

* – poniżej granicy oznaczalności

* - below detection limit

zdecydowanie przeważają formy As(V), Sb(V) i Se(IV), co zaprezentowano w proporcjach form specjacyjnych na rysunku 41.

Podsumowując, na podstawie interpretacji wyników badań przedstawionych także w sposób graficzny na rysunkach od 38 do 42 stwierdzono, że głównym źródłem arsenu i antymonu w wodach podziemnych jest składowisko ługów pokrystalizacyjnych, a selenu Zakłady Chemiczne. Stwierdzono również, że te mi-



- Rys. 41. Rozkład stężeń As(V) w ng/mL w spągowej części warstwy wodonośnej, w rejonie Zakładów Chemicznych wraz z diagramami procentowego udziału nieorganicznych form specjacyjnych na drodze infiltracji i przepływu poziomego (wrzesień 2001) – izolinie wartości poprowadzono co 5 ng/mL dla As(V)
- **Fig. 41.** Distribution of As(V) concentrations (ng/mL) in the bottom part of the aquifer in the region of the Chemical Plants with diagrams of inorganic speciation forms percentage on the infiltration and horizontal flow paths (September 2001) – values isolines are set every 5 ng/mL for As(V)



- **Rys. 42.** Ogólna zawartości As, Sb i Se oraz wzajemne stosunki ich nieorganicznych form specjacyjnych dla próbek wód podziemnych z terenu Zakładów Chemicznych w Luboniu (wrzesień 2001)
- Fig. 42. Total As, Sb and Se contents and mutual relations of their inorganic speciation forms in ground water samples collected in the region of the Chemical Plants in Luboń (September 2001)

kroskładniki przemieszczają się na drodze migracji pionowej w otoczeniu ognisk, a następnie podlegają migracji poziomej w stronę rzeki Warty. Przy Warcie i na obszarze doliny rzecznej występuje znaczny spadek wielkości stężeń wszystkich mikroskładników. Spadek stężeń na krótkich odcinkach przepływu poziomego wód można wiązać z hydrodynamiką panującą na terenie tarasy zalewowej i nadzalewowej w zakolu rzeki Warty, gdzie mamy do czynienia z dużą sezonową amplitudą wahań stanów wód podziemnych (rys. 37), co sprzyja rozcieńczaniu w nich stężeń mikroskładników (rys. 38) (M. Siepak i in., 2003a).

Wyniki analizy specjacyjnej (porównanie procentowej proporcji form; rys. 41) wskazują na przewagę migracji pionowej w otoczeniu omawianych ognisk (odpowiednio: wiązki otworów L1 i L oraz J1 i J). W oddaleniu od tych ognisk ma miejsce przewaga form As(III), Sb(III) i Se(IV), co może świadczyć o przepływie zanieczyszczeń od wskazanych źródeł na drodze ich migracji poziomej w kierunku rzeki Warty (rys. 41, odpowiednio: otwory Z1 i Z2 oraz A i B) (M. Siepak i in., 2002; M. Siepak i in., 2003a).

11.3. Infiltracyjne ujęcie wód podziemnych "Mosina–Krajkowo" – dwuwarstwowy system wodonośny

Problemem badawczym dla ujęcia "Mosina–Krajkowo" było określenie zróżnicowania stężeń ogólnej zawartości As, Sb i Se oraz ich form specjacyjnych w wodach podziemnych występujących w warstwie wodonośnej pwb (poziom wód gruntowych) oraz w warstwie wdk (poziom wód wgłębnych). Woda z tych warstw jest od ponad 30 lat przedmiotem eksploatacji dla zaopatrzenia w wodę do picia mieszkańców miasta Poznania i jego aglomeracji.

Ujęcie składa się z dwóch barier studni tzw. ujęcia tarasowego i ujęcia brzegowego, które opisano szczegółowo w rozdziale 2 niniejszej pracy.

Zadaniem badawczym dla rejonu ujęcia tarasowego było określenie kształtowania się ogólnej zawartości As, Sb i Se oraz ich form specjacyjnych w strumieniach wód podziemnych, w tym częściowo zasilanych wodami infiltracyjnymi z kanałów przecinających Pradolinę Warszawsko-Berlińską w zasięgu leja depresji ujęcia mosińskiego.

Zadaniem dla ujęcia brzegowego było określenie kształtowania się stężeń ogólnych zawartości As, Sb i Se i ich form specjacyjnych w strumieniach wód podziemnych zasilanych z infiltracji rzeki Warty w odniesieniu porównawczym do strumieni wód podziemnych dopływających od strony wysoczyzn morenowych.

W rozważaniach zjawiska krążenia wód podziemnych i migracji mikroskładników wzięto pod uwagę dwuwarstwowy charakter systemu wodonośnego, jaki występuje w rejonie ujęcia "Mosina–Krajkowo" w wyniku nałożenia się na siebie różnowiekowych osadów – pwb (GZWP 150) i wdk (GZWP 144).

Próbki wód podziemnych do analizy fizyczno-chemicznej z obszaru zasobowego ujęcia komunalnego "Mosina–Krajkowo" pobrano w październiku 2001 i 2002 roku oraz w czerwcu 2003 roku. Próbki pobrano ze studni ujęcia tarasowego i brzegowego oraz otworów badawczo-obserwacyjnych monitoringu lokalnego, rozmieszczonych wokół tych ujęć.

Miejsca pobierania próbek zaznaczono na rysunkach 43 i 45, a wyniki oznaczeń zestawiono w tabelach 32 i 33 umieszczonych w aneksie do pracy. Uzyskane wyniki badań przedyskutowano w nawiązaniu do stanów i przepływów wód podziemnych, w warunkach eksploatacji dużego ujęcia wód podziemnych (rys. 43 i 45).

Na rysunku 44 przedstawiono wzajemne relacje położenia zwierciadła wody podziemnej w trakcie opróbowań hydrochemicznych prowadzonych w latach 2001–2003. Stany w okresie prowadzonych opróbowań porównano ze stanami naturalnymi panującymi w 1964 roku, przed uruchomieniem ujęcia "Mosina–Krajkowo", oraz ze stanami panującymi w okresie wielkiej suszy w latach 1989–1992 (maksymalny zasięg i głębokość leja depresji). Wykresy na rysunku 44 ilustrują, że w latach 2001–2003 zachodziły zmiany położenia zwierciadła dynamicznego wód podziemnych w przedziale nie przekraczającym od 1 do 2 m słupa wody. W 2001 roku zwierciadło wody było obniżone w rejonie Mosiny do rzędnej 54,5 m n.p.m., a na pozostałym obszarze ujęcia tarasowego pozostawało w przedziale rzędnych od 56,0 do 57,0 m n.p.m. W strefach krawędziowych Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej rzędna zwierciadła wody wynosiła 61,0 m n.p.m. W październiku 2002 roku pole hydrodynamiczne dla całego ujęcia mosińskiego (rys. 43) kształtowało się w przedziale rzędnych od 59,0 m n.p.m., od strony krawędzi wysoczyzny morenowej w rejonie Rogalinka i Rogalina, do 53,0 m n.p.m. na tarasie nadzalewowym przy Sowińcu, w rejonie bariery studni ujęcia tarasowego. Centra czterech mniejszych lejów depresji, spowodowanych pracą pojedynczych studni ujęcia tarasowego, występowały w okolicach Baranowa (rzędna zwierciadła wód podziemnych wynosiła: 56,0 m n.p.m.). W rejonie kanału Szymanowo–Grzybno, wskutek wyłączenia odcinka bariery studni w sąsiedztwie tego kanału, nastąpił zanik infiltracji wód z rzeki Warty w stronę ujęcia wody, a nawet zaobserwowano odpływ wód podziemnych w stronę rzeki Warty. Wokół bariery ujęcia brzegowego i studni promienistej powstał płytki lej depresji (rzędna zwierciadła wód podziemnych wynosiła 57,0 m n.p.m.).



- **Rys. 43.** Mapa hydroizohips w okresie średnich niskich stanów wód powierzchniowych i podziemnych (październik 2002) wraz z lokalizacją punktów opróbowania 1-studnie: bariera brzegowa (TZ), bariera tarasowa (TNZ) podkreślone symbole oznaczają miejsca pobrania próbek wody do analizy fizyczno-chemicznej; 2 otwory badawczo-obserwacyjne; 3 hydroizohipsy w m n.p.m.; 4 kierunki przepływu wód podziemnych; 5 lokalny i okresowy wododział wód podziemnych
- **Fig. 43.** Hydroizohypse map of average low levels of ground and surface water (October 2002) and location of the sampling sites

1 – wells: coastal barrier (TZ), terrace barrier (TNZ) – the underlined symbols show the sampling sites of ground water for physical-chemical analyses; 2 – piezometers; 3-hydroizohypse in m a.s.l.; 4 – directions of ground water flow; 5 – local and periodical divide of ground water

W 2003 roku nastąpiło obniżenie zwierciadła wody w rejonie bariery tarasowej od około 1 do 2 m w stosunku do stanu z 2002 roku. Związane to było z panującą w okresie całego roku 2003 tendencją do obniżania się zwierciadła wód podziemnych i powierzchniowych wskutek zmniejszonych opadów atmosferycznych (rys. 4). Tendencja spadkowa utrzymywała się do końca badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy, sygnalizując być może kolejną suszę meteorologiczno-hydrologiczną, podobną do panującej w latach 1989–1992 (rys. 4).

Odrębnie zilustrowano pole przepływu wód podziemnych z lejem depresji wzdłuż bariery ujęcia brzegowego i studni promienistej na stan w czerwcu 2003 roku (rys. 45), panujący w okresie opróbowania wód dla potrzeb niniejszej pracy. W tym szczegółowym obrazie widać wyraźnie zarysowany lej depresji, który powstał w wyniku pracy studni ujęcia brzegowego oraz studni promienistej. Hydroizohipsy w okresie wykonywania szczegółowego zdjęcia hydrochemicznego wód



- **Rys. 44.** Amplituda wahań dynamicznego zwierciadła wody podziemnej wzdłuż bariery tarasowej od Mosiny do Krajkowa w latach 2001–2003, na tle stanów pierwotnych w marcu i wrześniu 1964 roku oraz stanów zdepresjonowanego zwierciadła wody podziemnej podczas suszy w latach 90. (dane: AQUANET, Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM oraz pomiary własne)
- Fig. 44. Amplitude of dynamic ground water table fluctuations along the terrace barrier from Mosina to Krajkowo in years 2001–2003 against the background of the original levels in March and September 1964 and of lowered ground water level during the drought in 90' (data: AQUANET, Archive of the Department of Hydrogeology and Water Protection of UAM and the measurements carried by the author)

powierzchniowych i podziemnych w przedmiotowej części badań kształtowały się w przedziale rzędnych od 56,50 m n.p.m. do 55,25 m n.p.m.

Analizując wyniki oznaczeń ogólnej zawartości arsenu, antymonu i selenu w podziemnych z rejonu ujęcia "Mosina–Krajkowo", można zaobserwować wyraźne zróżnicowania wysokości stężeń, które pozwalają na wydzielenie strumieni wód podziemnych, związanych z różnymi strefami ich krążenia (tab. 32–33).

Najwyższe stężenia badanych pierwiastków w wodach podziemnych ujęcia tarasowego związane są ze strefą oddziaływania infiltracyjnych wód z kanału Szymanowo–Grzybno. Wody infiltracyjne z tego kanału przyczyniają się do pogorszenia jakości wód podziemnych w jego sąsiedztwie. Przykładem jest studnia ujęcia tarasowego o symbolu 37/1 (2001 rok: 1,88 ng/mL As; 0,35 ng/mL Sb; 0,19 ng/mL Se; 2003 rok: 2,20 ng/mL As; 0,47 ng/mL Sb; 0,45 ng/mL Se) (rys. 45) oraz otwór badawczo-obserwacyjny 1K, gdzie oznaczono 2,26 ng/mL As; 0,32 ng/mL Sb i 0,58 ng/mL Se w 2003 roku (sytuacja – rys. 43). Podobnie negatywny wpływ na jakość wód podziemnych ujęcia tarasowego mają wody infiltracyjne z Kanału Mosińskiego, który położony jest na N i NW od bariery tarasowej. Odzwierciedla się to pod-



Rys. 45. Mapa hydroizohips w okresie średnich stanów wód powierzchniowych i podziemnych (czerwiec 2003, podkład wg A. Zenker, 2001)

1 – studnie ujęcia brzegowego – podkreślone symbole oznaczają miejsca pobrania próbek wody do analizy fizyczno-chemicznej; 2 – otwory badawczo-obserwacyjne; 3 – studnia promienista; 4 – wał ochronny ujęcia brzegowego; 5 – wodowskaz; 6 – hydroizohipsy w m n.p.m.; 7 – kierunki przepływu wód podziemnych

Fig. 45. Hydroizohypse map from the period of average surface and ground water levels (June 2003, base map after A. Zenker, 2001)

1 – wells of the coastal wellfield – underlined symbols stand for the sites of water sampling for physical-chemical analysis; 2 – piezometers; 3 – radial well; 4 – protection bank of the coastal wellfield; 5 – water gauge; 6 – hydroizohypse m a.s.l; 7 – ground water flow directions wyższoną zawartością arsenu i antymonu w studni 1B (1,47 ng/mL As; 0,61 ng/mL Sb – 2003 rok) oraz w otworze 17M/2 przy Kanale Mosińskim ze wzrostem stężeń arsenu (od 0,78 do 1,89 ng/mL As) i selenu (od 0,21 do 0,46 ng/mL Se) w 2001–2003 (sytuacja – rys. 45).

Na rysunku 46 zestawiono wyniki dla studni położonych w pobliżu i w oddaleniu od opisywanych kanałów (porównaj sytuację studni na rys. 43). W miarę oddalania się od kanału Szymanowo–Grzybno oraz Kanału Mosińskiego obserwuje się obniżenie stężeń badanych mikroskładników w wodach podziemnych pobranych ze studni ujęcia tarasowego.

Niższe stężenia mikroskładników w stosunku do omówionych wcześniej strumieni wód podziemnych, zasilanych częściowo wodami infiltracyjnymi z kanałów, stwierdzono w próbkach wód pobranych z otworów zlokalizowanych na strumieniach wód podziemnych, zasilających ujęcie od strony południowej krawędzi pradoliny (otwory: 41T/1 – do 0,32 ng/mL As; do 0,32 ng/mL Sb; do 0,43 ng/mL Se; 35T/1 – do 0,85 ng/mL As; do 0,28 ng/mL Sb; do 0,42 ng/mL Se i 34b/1 – do 0,32 ng/mL As; do 0,29 ng/mL Sb; do 0,30 ng/mL Se) oraz od strony południowo-wschodniej, a mianowicie w otworze 42b/1 – do 0,30 ng/mL As; do 0,48 ng/mL Sb; do 0,46 ng/mL Se (lokalizacja otworów na rys. 43).

Całościowo, w sposób kartograficzny izoliniowy rozkład stężeń arsenu ogólnego w wodach podziemnych w rejonie ujęcia "Mosina–Krajkowo" (bariera tarasowa) przedstawiono na rysunku 47.



Rys. 46. Porównanie stężeń ogólnej zawartości As, Sb i Se w wodach Kanału Mosińskiego i Kanału Szymanowo–Grzybno ze stężeniami badanych pierwiastków w wodach podziemnych ze studni ujęcia tarasowego położonych w różnej odległości od tych Kanałów
Fig. 46. Comparison of total As, Sb and Se contents in water of the Mosiński and Szy-

manowo-Grzybno Canal with concentrations of the investigated elements in ground water from the wells of the terrace wellfield located at a different distance from these Canals W celu określenia pionowej zmienności stężeń mikroskładników w poszczególnych poziomach (warstwach) wodonośnych pobrano próbki wody z następujących zespołów: pierwszego – położonego przy stacji uzdatniania wody (SUW) w Mosinie, składającego się z wiązki trzech piezometrów (M11, M12 i M13) oraz zespołu drugiego (M15 i M16), wykonanego na terenie oczyszczalni ścieków w Mosinie przy ujściu Kanału Mosińskiego (lokalizację otworów przedstawiono na rys. 43). W otworze M11 (ujmującym poziom pwb) zaznaczył się wzrost stężenia arsenu i selenu w roku



Rys. 47. Rozkład stężeń As ogólnego w wodach podziemnych w rejonie ujęcia "Mosina–Krajkowo" (bariera tarasowa – czerwiec 2003) wskazujący na jednoznaczny wpływ wód infiltracyjnych Kanału Mosińskiego i Szymanowo–Grzybno oraz zanieczyszczeń zabudowy Mosina–Krajkowo–Drużyna

1 – otwory badawczo-obserwacyjne i studnie ujmujące poziom wielkopolskiej doliny kopalnej; 2 – otwory badawczo-obserwacyjne ujmujące poziom pradoliny Warszawsko-Berlińskiej; 3 – stud-

- nie ujęcia tarasowego i ujęcia brzegowego; 4 lej depresji (1992 rok)
- Fig. 47. Distribution of total As concentrations in ground water in the region of the "Mosina–Krajkowo" wellfield (terrace barrier June 2003) showing a distinct inflow of water from the Mosiński and Szymanowo–Grzybno Canals as well as pollutants from the built-up area: Mosina–Krajkowo–Drużyna

1 – piezometers and wells tapping the Wielkopolska Buried valley aquifer; 2 – piezometers tapping the aquifer of the Warsaw-Berlin ice marginal valley; 3 – wells of the terrace and coastal wellfield; 4 – depression cone (1992)

2003 (0,96 ng/mL As; 0,31 ng/mL Se) w stosunku do 2001 (0,55 ng/mL As; 0,15 ng/mL Se) i 2002 roku (0,53 ng/mL As; 0,27 ng/mL Se), co może świadczyć o dopływie zanieczyszczeń w tę strefę od strony zabudowy Mosiny. W przypadku otworu M12, ujmującego poziom wdk izolowany w tym rejonie warstwą glin zwałowych, stwierdzono niższe zawartości arsenu (0,25 ng/mL As i 0,26 ng/mL As odpowiednio w 2001 i 2002 roku oraz 0,41 ng/mL As w 2003 roku). Stwierdzono również niższe stężenia antymonu – od 0,24 do 0,30 ng/mL Sb – i selenu – od 0,21 do 0,25 ng/mL Se – niż w poziomie pwb. Najniższymi stężeniami mikroskładników charakteryzowała się woda poziomu mioceńskiego (otwór M13), która zawierała 0,27 ng/mL As, 0,23 ng/mL Sb oraz 0,22 ng/mL Se w 2001 roku.

W opróbowaniu strefowym dokonanym w rejonie oczyszczalni ścieków w Mosinie (otwory: M15 i M16 – rys. 43) uzyskano następujące wyniki: w otworze M15 ujmującym poziom pwb zaobserwowano przykładowo wzrost stężenia arsenu od 0,38 ng/mL As w 2001 do 0,69 ng/mL As w 2003 roku oraz selenu od 0,23 ng/mL Se w 2001 do 0,48 ng/mL Se w 2003 roku. W otworze M16, który ujmuje poziom wód wgłębnych (wdk), zaobserwowano stężenia: od 0,33 ng/mL As w 2001 do 0,46 ng/mL As w 2003 roku oraz od 0,27 ng/mL Se w 2001 do 0,43 ng/mL Se w 2003 roku.

Analizując kolejno wyniki dla studni M14 na wysoczyźnie morenowej (ujmującej poziom wdk), zlokalizowanej na terenie Muzeum Narodowego w Rogalinie (rys. 43 i 47), w strefie oddziaływań gospodarstwa rolnego oraz dawnych terenów rolniczego wykorzystania ścieków ziemniaczanych, stwierdzono zawartość arsenu od 0,59 do 0,81 ng/mL As oraz antymonu od 0,42 do 0,48 ng/mL Sb i selenu od 0,28 do 0,46 ng/mL Se w latach 2001–2003. Były to stężenia wyższe od stężeń w otworze 71b, który położony jest na lewym brzegu rzeki Warty, na wysokości Rogalina, w strefie pozostającej poza znaczącym wpływem presji antropogenicznej (rys. 43 i 47). Jednak na podstawie uzyskanych wyników badań, również w tym otworze zaobserwowano niewielki wzrost stężenia arsenu i selenu w 2003 roku (0,33 ng/mL As; 0,35 ng/mL Se) w stosunku do 2002 roku (0,20 ng/mL As; 0,19 ng/mL Se).

Ważnym obszarem analizy zmienności mikroskładników jest rejon ujęcia brzegowego w Krajkowie (rys. 45). Na prawym brzegu rzeki Warty można zaobserwować wyraźnie zarysowane strefy zmienności stężeń, czego przykładem jest rozkład stężeń arsenu ogólnego przedstawiony na rysunku 48.

W otworach badawczo-obserwacyjnych, rozmieszczonych na prawym brzegu rzeki (3P i 4P), naprzeciw studni promienistej, uwidacznia się wpływ drenów tej studni na rozkład stężeń mikroskładników, w opisywanej strefie bowiem przechwytują one prawie w całości wody infiltrujące z koryta rzeki. W związku z tym otwory 3P i 4P, znajdujące się w strefie wpływu studni promienistej (rys. 48), charakteryzują się niższymi stężeniami mikroskładników, w tym arsenu ogólnego. Może to być świadectwem napływu do tych piezometrów wyłącznie wód podziemnych ze strefy dalekiego krążenia, z rejonu Rogalina.

W przypadku otworów 7P, 9P i 10P, usytuowanych na prawym brzegu Warty poza wpływem studni promienistej (rys. 48), jest widoczny wzrost stężeń mikroskładników, które – jak przykładowo arsen ogólny – korespondują z wysokością stężeń w wodach rzeki Warty. W studniach ujęcia brzegowego ujmujących poziom wdk (37L, 29L i studnia o nr 9) oraz w otworach obserwacyjnych o symbolach 78b/1-s i 22b/1, położonych od strony dopływu wód podziemnych ze zlewni lewobrzeżnej, stwierdzono podwyższone stężenia arsenu ogólnego w stosunku do innych otworów bariery brzegowej, a także w stosunku do studni ujęcia tarasowego – wartości izoliniowe i liczbowe (rys. 48).

Maksymalne stwierdzone stężenia w studniach wynosiły: **29L**; 1,14 ng/mL As; nr **9** – 1,31 ng/mL As; **37**L – 1,51 ng/mL As, a dla otworów obserwacyjnych: **78b/1-s** – 2,77 ng/mL As i **22b**/1 – 2,31 ng/mL As.

Uzyskane wyniki badań geochemicznych dla arsenu w osadach czwartorzędowych w rejonie Krajkowa oraz wyniki badań dla wód podziemnych (otwory: 29L, 9, 78b/1-s i 22b/1) skłaniają do postawienia następujących hipotez:

- pierwsza zakładająca źródło podwyższonych zawartości arsenu w wodach podziemnych wielkopolskiej doliny kopalnej z anomalnymi stężeniami arsenu w osadach piaszczysto-żwirowych interglacjału mazowieckiego (fM), co stwierdzono na podstawie badań geochemicznych skał osadowych pobranych z otworów nr 4 oraz nr 9 i opisano w rozdziale 9 niniejszej pracy;
- druga wiążąca uwalnianie się arsenu spowodowane utlenianiem minerałów, gdy tlen atmosferyczny mógł wnikać do głębszych partii warstwy wodonośnej na skutek głębokiego zdepresjonowania zwierciadła wody w leju depresji ujęcia "Mosina–Krajkowo" w okresie wielkiej suszy w latach 1989–1992 (rys. 44).



Rys. 48. Izolinie stężeń As ogólnego w wodach podziemnych ujęcia brzegowego w rejonie Krajkowa, w czerwcu 2003

1 – studnie ujęcia brzegowego; 2 – studnia promienista; 3 – otwory badawczo-obserwacyjne

- **Fig. 48.** Isolines defining total As concentrations in ground water of the coastal wellfield in the Krajkowo region, June 2003
 - 1 wells of the coastal wellfield; 2 drainage well; 3 piezometers

W momencie odsłonięcia się głębszych partii warstwy wodonośnej mogła nastąpić zmiana potencjału redukcyjno-utleniającego, a następnie utlenienie siarczków i siarczynów do siarczanów i zakwaszenie wód podziemnych. W wyniku tego procesu następuje uwolnienie się pierwiastków związanych w postaci siarczków i siarczynów, a jednocześnie zakwaszone wody podziemne, które przenikają do głębszych partii warstw wodonośnych, powodują rozpuszczenie tlenków i wodorotlenków żelaza z równoczesnym uwalnianiem arsenu. Intensyfikacja wymywania produktów przemian hydrogeochemicznych nastąpiła głównie w czasie zaniku leja depresji po zakończeniu suszy.

W celu wyciągnięcia jednoznacznych wniosków należy przeprowadzić dalsze badania, które pozwolą na wyjaśnienie przyczyny anomalii stężeń arsenu, jakie stwierdzono w skałach osadowych i wodach wielkopolskiej doliny kopalnej.

Z porównania wyników oznaczeń mikroskładników w wodach podziemnych poziomu wdk w rejonie ujęcia "Mosina–Krajkowo" i rejonu międzyrzecza Obra–Warta (tab. 35) wynika, że wody w rejonie ujęcia "Mosina–Krajkowo" charakteryzują się wyższymi stężeniami analizowanych pierwiastków.

W celu przejrzystej prezentacji uzyskanych wyników analizy specjacyjnej przedstawiono na rysunku 49 i 50 diagramy ukazujące procentową proporcję pomiędzy oznaczanymi formami nieorganicznymi mikroskładników w wodach powierzchniowych i podziemnych rejonu ujęcia "Mosina–Krajkowo", na podstawie uzyskanych wyników badań w czerwcu 2003 roku.

Na podanych rysunkach zaprezentowano dla wybranych punktów diagramy procentowej proporcji form specjacyjnych mikroskładników w odniesieniu do przestrzennego rozmieszczenia obiektów, z których pobrano próbki, oddzielnie dla rejonu ujęcia tarasowego (rys. 49) i ujęcia brzegowego (rys. 50).

Na rysunku 49 przedstawiono wyniki dla próbek wód podziemnych pobranych w sąsiedztwie Kanału Mosińskiego (M17/1) i próbek odnoszących się do strumieni wód podziemnych, napływających od strony krawędzi Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej (37T/1, 41T/1, 42b/1, 71b i M14).

W przypadku otworów położonych w sąsiedztwie Kanału Mosińskiego, ujmujących poziom pwb (gruntowy), widoczny jest porównywalny układ specjacyjny, co przedstawiono na przykładzie diagramów dla wody z Kanału Mosińskiego i z otworu obserwacyjnego nr 17M/1 (rys. 49).

Na przykładzie diagramów wykonanych dla otworów o symbolach 41T/1 i 42b/1 (rys. 49), które ujmują poziom pwb i położone są w strefie dopływu wody do bariery tarasowej od strony krawędzi pradoliny, można zaobserwować przewagę form As(III), Sb(III) i Se(IV), co może świadczyć o przepływie wody w strumieniach o dłuższym czasie przemieszczania się w warstwie wodonośnej. W przypadku otworu 37T/1, położonego od strony Mosiny, Krosna i Drużyny (rys. 49), w latach 2002 i 2003 występowała równowaga form specjacyjnych antymonu i podwyższone stężenia arsenu ogólnego, co może świadczyć o napływie zanieczyszczeń w strumieniu wód podziemnych z terenów zurbanizowanych.

Przewaga form As(III), Sb(III) i Se(IV) zaznacza się także w otworze M14 ujmującym pod wysoczyzną morenową Rogalina poziom wód wgłębnych (wdk), zasilanych z regionalnego przepływu. Również przewagę form As(III), Sb(III) i Se(IV) zaobserwowano w otworze badawczo-obserwacyjnym 71b, który ujmuje ten sam poziom wodonośny – rys. 49.

Po rozważeniu wszystkich przedstawionych na rysunku 49 diagramów stwierdza się możliwość wyrażenia za pomocą form specjacyjnych miejsc i strumieni, w których następuje mieszanie się wód gruntowych z wodami infiltracyjnymi z cieków powierzchniowych, co przedstawiono na przykładzie Kanału Mosińskiego. Szczególnie wyraźnie zaobserwowano to przy analizie warunków zasilania panujących w rejonie ujęcia brzegowego. Analiza specjacyjna wykonana dla próbek wody w rejonie ujęcia brzegowego w Krajkowie w czerwcu 2003 roku została zaprezentowana na rysunku 50. Na przykładzie diagramów wykonanych dla otworów 3P i 4P, które usytuowane są na prawym brzegu rzeki Warty, naprzeciw studni promienistej, można zauważyć przewagę zredukowanych form badanych mikroskładników. Świadczy to o dopływie wód podziemnych do tych otworów z dalekiego krążenia, które zaprezentowano już przy omawianiu wyników przedstawionych na rysunku 49 (woda ze studni w Rogalinie – otwór M14) przy równoczesnym braku infiltracji wód rzecznych w głębsze partie środowiska poro-



Rys. 49. Mapa z diagramami procentowego udziału nieorganicznych form specjacyjnych As, Sb i Se (bariera tarasowa, czerwiec 2003)

1 - studnie ujęcia tarasowego i ujęcia brzegowego; 2 - otwory badawczo-obserwacyjne

Fig. 49. Map with diagrams of inorganic As, Sb and Se species percentage (tarrace barrier, June 2003)

1 - wells of the terrace and coastal wellfield; 2 - piezometers

wego na tym odcinku koryta Warty, gdzie woda infiltracyjna jest przechwytywana przez dreny studni promienistej. W przypadku diagramów wykonanych dla piezometrów: 5P, 7P, 9P i 10P, do których już dociera woda infiltracyjna z Warty, widocz-





Fig. 50. Map with diagrams of inorganic As, Sb and Se species percentage (bank barrier)

ny jest wzrost stężenia form utlenionych w stosunku do wyników oznaczeń wód pochodzących z piezometrów 3P i 4P (M. Siepak i in., 2004b).

Odrębnym zadaniem badawczym dla ujęcia "Mosina-Krajkowo" było określenie roli, jaką odgrywają gliny zwałowe rozdzielające poziom wód gruntowych od poziomu wód wgłębnych w systemie krążenia wód podziemnych. W tym celu przedstawiono porównanie diagramów procentowego udziału nieorganicznych form specjacyjnych wód podziemnych, pobranych z uprzednio już opisywanej wiązki otworów badawczo-obserwacyjnych M15 i M16, zlokalizowanych przy ujściu Kanału Mosińskiego do rzeki Warty. Sytuację tych otworów przedstawiono na rysunku 43 (mapa hydroizohips), a profile litologiczne wraz z rozmieszczeniem filtrów na rysunku 51. W otworze M16, ujmującym wody wgłębne (poziom wdk), stwierdzono znacznie mniejszą zawartość As(V),



- **Rys. 51.** Profile litologiczne otworów o symbolach M15 i M16 z diagramami procentowego udziału nieorganicznych form specjacyjnych As, Sb i Se
- Fig. 51. Lithologic profiles of the boreholes: M15 and M16 with diagrams of inorganic As, Sb and Se species percentage

Sb(V) i Se(IV) niż w wodach z otworu M15, ujmującego poziom wód gruntowych (pwb) zasilany z rzeki Warty (rys. 50 – diagram dla wód Warty) i Kanału Mosińskiego w warunkach leja depresji (rys. 43).

W celu stwierdzenia zmienności stężeń ogólnej zawartości mikroskładników oraz procentowej zawartości As(III), Sb(III) i Se(IV) wraz z głębokością wykonano diagramy rozrzutu (rys. 52). Na diagramach zaprezentowano wyniki badań wykonanych dla wszystkich otworów hydrogeologicznych zafiltrowanych w utworach wodonośnych warstwy pradolinnej – pwb (orientacyjnie do 20 m p.p.t.), doliny kopalnej – wdk (orientacyjnie od 20 do 40 m p.p.t.) oraz w poziomie mioceńskim (60 m p.p.t.). W prezentacji uwzględniono wszystkie wyniki analiz z lat 2001–2003.

Na wykresie ogólnej zawartości arsenu (rys. 52, fig. A) widać obniżanie się stężeń wraz z głębokością. Na szczególną uwagę zasługuje anomalne pole wykresu (zaznaczone owalem), wskazujące na analizy odbiegające od pozostałego zbioru, a związane z rejonem Krajkowa, gdzie w piaszczystych osadach wodonośnych wdk stwierdzono znacznie podwyższone, w stosunku do innych osadów wodonośnych, zawartości arsenu. Zjawisko obniżenia się stężeń wraz z głębokością potwierdzają wykresy B i C na rysunku 52, dla zawartości ogólnej antymonu i selenu. Na wykresach tych nie zarysowała się jednak anomalia tak charakterystyczna jak dla opisywanego arsenu.





m

υ

Fig. 53. Dependence of As, Sb and Se species percentage on wells screen depth, from which ground water samples were collected for physical-chemical analyses in the area of the "Mosina–Krajkowo" wellfield (depth means the location of the filter or piezometer upper edge) W przypadku diagramów, gdzie naniesiono procentową zawartości As(III), Sb(III) i Se(IV) (rys. 53, fig. A, B i C), zaobserwowano wzrost ich stężeń wraz z głębokością.

Podsumowując, dla ujęcia tarasowego uzyskano na podstawie przeprowadzonych badań As, Sb i Se potwierdzenie w stosunku do wykonanego uprzednio zdjęcia hydrochemicznego (J. Górski i in. 2001b, 2002b), że wody infiltrujące z Kanału Mosińskiego i kanału Szymanowo-Grzybno niosą zwiększony ładunek zanieczyszczeń. Stwierdzenie to znajduje odzwierciedlenie w wyższych stężeniach mikroskładników w wodach podziemnych pobranych w sąsiedztwie tych kanałów, w stosunku do innych punktów pozostających poza ich wpływem (rys. 46 i 47). Równolegle analiza ogólnej zawartości As, Sb i Se przeprowadzona dla rejonu w Krajkowie dostarczyła ciekawych wyników związanych z zagadnieniem wysokich zawartości badanych mikroskładników w osadach wdk, a mianowicie występowania podwyższonych zawartości As również w wodach podziemnych pobranych ze studni nr 37/Li9 (rys. 48), w których rejonie przeprowadzono szczegółowe badania geochemiczne całego profilu utworów czwartorzędu (rozdział 9). Można uznać, że podwyższone stężenie As w wodach poziomu wdk w rejonie Krajkowa ma charakter geogeniczny, a nie antropogeniczny. Rysują się tutaj dwie hipotezy odnośnie do przyczyn podwyższonych stężeń w stosunku do innych rejonów warstwy wodonośnej poziomu wdk, co wcześniej opisano w niniejszym rozdziale.

Wyższe stężenia dotyczą również otworów 78b/s–1 i 22b/1, które położone są w strefie dawnego, głębokiego leja depresji przy Krajkowie w latach 1989–1992 (rys. 44). W tym zakresie jednoznacznej odpowiedzi należy szukać w dalszych badaniach, w celu wyjaśnienia przyczyn anomalii stężeń arsenu.

Uzyskane wyniki analizy specjacyjnej (rys. 49 i 50) dostarczyły informacji w zakresie warunków kształtowania się infiltracji wód powierzchniowych z Warty i Kanału Mosińskiego do wód podziemnych, zasilających bariery studni.

Na przykładzie ujęcia w Krajkowie, poprzez porównanie odcinka Warty pozostającego pod wpływem eksploatacji studni promienistej i odcinka poddanego wyłącznie wpływowi bariery studni pionowych, wykazano, że na tym odcinku, gdzie pracuje studnia promienista, wody gruntowe są pozbawione zasilania z rzeki Warty. Tym samym odcinek bariery studni pionowych, pracujących w "cieniu" tej studni (rys. 45), jest zasilany w przewadze wodami podziemnymi z minimalnym udziałem wód rzecznych, mimo bliskości koryta Warty.

Z porównania wyników analizy specjacyjnej dla analizowanych poziomów wodonośnych, w tym przedstawionej wiązki piezometrów (M15 i M16), wykazano, że poziom wód gruntowych w sąsiedztwie cieków (Warta, Kanał Mosiński) zawiera wyższe stężenia As(V), Sb(V) i Se(VI) w stosunku do stref przepływu wgłębnego.

Badania wykazały również tendencje wzrostu stężeń As, Sb i Se w wodach podziemnych ujęcia "Mosina–Krajkowo" w latach od 2001 do 2003, co należy wiązać z nastaniem okresu suszy meterologiczno-hydrologicznej po latach wilgotnych. W ostatnim roku badań nastąpił wyraźny wzrost stężenia mikroskładników, szczególnie w próbkach wód podziemnych pobranych ze studni ujęcia tarasowego, które znalazły się w strefie oddziaływania zanieczyszczonych wód infiltracyjnych kanałów: Mosińskiego i Szymanowo–Grzybno.

11.4. Infiltracyjne ujęcie wód podziemnych "Przywale" – jednowarstwowy system wodonośny w zasięgu wpływu miasta Śrem

Zadaniem badawczym dla infiltracyjnego ujęcia "Przywale" w Śremie było:

- określenie udziału wód rzecznych w zasilaniu ujęcia wód podziemnych w odniesieniu do zmienności tego zasilania w związku ze stanami rzeki Warty,
- identyfikacja stężeń ogólnej zawartości mikroskładników (As, Sb i Se) i ich nieorganicznych form w wodach podziemnych dopływających do ujęcia "Przywale" od strony ogródków działkowych.

Próbki wód podziemnych do analizy fizyczno-chemicznej z terenu ujęcia "Przywale" zostały pobrane w dwóch seriach: w kwietniu i grudniu 2003 roku. Miejsca pobierania próbek zaznaczono na rysunku 55, a wyniki oznaczeń zestawiono w tabeli 34 umieszczonej w aneksie do pracy. Uzyskane wyniki badań przedyskutowano w nawiązaniu do dynamiki wód podziemnych.

Ujęcie "Przywale" w postaci bariery dziesięciu studni, usytuowanych wzdłuż biegu koryta rzeki Warty, na odcinku o długości 500 m, jest eksploatowane z wydajnością około 210 m³/h. Wokół bariery studni w kwietniu 2003 roku ukształtował się płytki lej depresji z rzędną dynamicznego zwierciadła wód w centrum poboru wynoszącą 59,30 m n.p.m. Lej depresji zamykał się na rzędnej 60,25 m n.p.m. Izolinie zwierciadła wód poprowadzono przy cięciu co 0,25 m. Kształt leja wykazywał asymetryczność ilustrującą możliwość udziału wód z infiltracji rzeki Warty w zasilaniu ujęcia. Według badań modelowych (J. Przybyłek, M. Kostecki, 1998) określono, że udział infiltracji z koryta rzeki Warty może sięgać 56%, co pozwala nazywać ujęcie śremskie ujęciem infiltracyjnym.

W dopływie wód w kierunku prawobrzeżnej zlewni podziemnej można wydzielić następujące strumienie:

- od strony ogródków działkowych (piezometry: 8P i 9P) i zwartej zabudowy miasta Śrem,
- od strony terenów zalewowych i użytków rolniczych znajdujących się poza ochronnym wałem przeciwpowodziowym.

W strumieniu napływającym do koryta rzeki Warty mogą mieć również swój udział wody gruntowe dopływające z obszaru tarasy lewobrzeżnej, na której krawędzi – na wysoczyźnie – zlokalizowana jest oczyszczalnia ścieków dla miasta Śremu (rys. 55).

Analizując wyniki oznaczeń z kwietnia 2003 roku dla ogólnej zawartości mikroskładników w przypadku całego ujęcia można zaobserwować zróżnicowanie stężeń arsenu ogólnego.

Najwyższe stężenia arsenu ogólnego związane były ze strumieniami wód podziemnych od strony:

- północnej, otwory: 1P i 5P; odpowiednio 1,09 ng/mL As i 0,78 ng/mL As;
- ogródków działkowych i zabudowy miasta Śremu, otwór: 9P; 0,99 ng/mL As;
- tarasy lewobrzeżnej, otwór: 6P; 0,86 mg/mL As.

Najniższe stężenia arsenu stwierdzono we wszystkich studniach ujęcia w czasie opróbowania przeprowadzonego w kwietniu 2003 roku przy rzędnej zwierciadła wody w rzece Warcie około 60,5 m n.p.m. Stężenie to kształtowało się w przedziale od 0,24 do 0,52 ng/mL As, a więc znacznie mniejszym aniżeli w wodach gruntowych dopływających do ujęcia.

Tak niski poziom stężeń arsenu w wodach ze studni można wiązać z niskim stężeniem tego pierwiastka w wodach rzeki Warty w okresie wiosennym (0,24 ng/mL As), kiedy rzeka miała podwyższone stany.

Podczas opróbowania w grudniu 2003 roku przy niższych stanach Warty pogorszyły się warunki infiltracji i wyraźnie wzrosły stężenia mikroskładników w wodach czerpanych ze studni, które kształtowały się w przedziale: od 0,88 do 1,21 ng/mL As, od 0,19 do 0,48 ng/mL Sb i od 0,25 do 1,21 ng/mL Se (tab. 34).

W celu przejrzystego zobrazowania zmienności stężeń mikroskładników w wodach podziemnych ujęcia "Przywale" wykonano wykresy skrzynkowe tylko dla arsenu ogólnego (rys. 54). Prezentowane wykresy obrazują znaczny wzrost stężenia arsenu w grudniu, w stosunku do uzyskanych wyników z kwietnia 2003 roku.

Dla porównania przytacza się również wyniki badań z wiązki otworów badawczych, wykonanych na stanowisku oznaczonym na rysunku 55 symbolem Sr 2. Zespół tych otworów jest położony poza zasięgiem leja depresji ujęcia "Przywale", a więc w warunkach naturalnych krążenia wód podziemnych, w strefie ich drenażu (przy korycie rzeki Warty) i może zatem stanowić odniesienie w formie tła w stosunku do warunków panujących w leju depresji.

Próbki pobrano w grudniu 2003 roku z wiązki otworów badawczych o długości filtrów 1 m zabudowanych na kolejnych wzrastających głębokościach:

– Sr 2(I) od 5 do 6 m p.p.t.,

– Sr 2(II) od 12 do 13 m p.p.t.,

– Sr 2(III) od 18 do 19 m p.p.t.,

- Sr 3(IV) od 23 do 24 m p.p.t.

Stwierdzono wyższe stężenia mikroskładników w części spągowej warstwy wodonośnej (otwór: Sr 2 (IV); 0,90 ng/mL As; 0,26 ng/mL Sb(og); 0,47 ng/mL Se) niż w części stropowej (otwór: Sr2 (I); 0,70 ng/mL As; 0,19 ng/mL Sb; 0,37 ng/mL Se).

Porównanie wyników ze studni i głębszych piezometrów pozwala na postawienie tezy, że w okresie zimy 2003 roku wraz ze spadkiem infiltracji wód Warty przewagę w zasilaniu ujęcia miały wody z dopływu gruntowego.



- **Rys. 54.** Porównanie wyników ogólnej zawartości As w próbkach wód podziemnych z terenu ujęcia w Śremie w kwietniu i grudniu 2003 (n – liczebność zbioru)
- **Fig. 54.** Comparison of the results of total As content in ground water sampled on the wellfield in Śrem in April and December 2003 (n set number)

Na rysunku 55 przedstawiono diagramy procentowego udziału nieorganicznych form specjacyjnych dla wybranych wyników badań z kwietnia 2003 roku.

Diagramy wykonano dla piezometrów: 1P, 5P, 8P i 9P, studni: 1B, 1C, VA i VI oraz porównawczo dla wód rzeki Warty. Na diagramach dla otworów 1P i 5P widać przewagę As(III), Sb(III) i Se(IV), co może potwierdzać dopływ mikroskładników do ujęcia w strumieniu wód podziemnych od północnego wschodu. W przypadku diagramów wykonanych dla otworów 8P i 9P widoczny jest wzrost utlenionych form specjacyjnych, co wskazywać może na dopływ zanieczyszczeń od strony ogródków działkowych. Natomiast dla próbek pobranych z piezometrów zafiltrowanych na różnej głębokości, widać przewagę As(III), Sb(III) i Se(IV) w części spągowej warstwy wodonośnej, a w części stropowej wzrost stężeń As(V), Sb(V) i Se(VI).

Analizując diagramy procentowej zawartości form specjacyjnych dla studni (1B, 1C, VA, VI – rys. 55), można zaobserwować ich podobieństwo do diagramu wykonanego dla wód rzeki Warty, co jest świadectwem, że w okresie wiosennym miał miejsce wysoki udział wód rzecznych w zasilaniu ujęcia.



- **Rys. 55.** Mapa z diagramami procentowego udziału nieorganicznych form specjacyjnych As, Sb i Se dla wybranych próbek wód podziemnych z terenu ujęcia "Przywale" w Śremie (kwiecień 2003)
- Fig. 55. Map with diagrams of inorganic As, Sb and Se species percentage for the chosen ground water samples from the area of the "Przywale" wellfield in Śrem (April 2003)

Porównując wyniki badań przeprowadzonych w kwietniu i grudniu 2003 roku, przy zdecydowanie różnych stanach rzeki Warty (wyższym w kwietniu, niższym w grudniu), można wyciągnąć wniosek, że infiltracja wód rzecznych jest procesem zmiennym. W pewnych okresach niskich stanów rzeki Warty znacząco może wzrastać składowa dopływu wód gruntowych dalekiego krążenia (wówczas wzrasta stężenie mikroskładników w części spągowej zbiornika, gdzie zabudowane są filtry studni). Wyniki badań form specjacyjnych potwierdzają uprzednio już sformułowane orzeczenie w oparciu o badania makroskładników (J. Górski i in., 1998a), że teren ogródków działkowych stanowi ognisko zanieczyszczeń dla wód gruntowych, przemieszczających się w kierunku ujęcia "Przywale".

12. Wnioski

- 1. Na badanym odcinku doliny rzeki Warty środowisko hydrogeologiczne, reprezentowane przez jednowarstwowy lub dwuwarstwowy system wodonośny, poddawane jest w różnym stopniu presji antropogenicznej:
 - miejsko-przemysłowej, związanej z oddziaływaniem ognisk zanieczyszczeń,
 - hydrodynamicznej, związanej z lejami depresji ukształtowanymi w rejonach eksploatacji dużych ujęć wód podziemnych.

Cechuje się ponadto sporą podatnością na wszelkie zmiany stanów hydrologicznych Warty.

- 2. Dla tak zróżnicowanego w sensie presji antropogenicznej odcinka doliny Warty brak było dotychczas badań w zakresie oznaczeń stężeń arsenu, antymonu i selenu występujących w podstawowych komponentach środowiska przyrodniczego: skałach osadowych, wodach powierzchniowych płynących i stojących oraz wodach podziemnych.
- 3. Zastosowana metoda analityczna (HGAAS) pozwoliła na oznaczenie ogólnej zawartości mikroskładników oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód powierzchniowych i podziemnych, przy granicach wykrywalności 0,04 ng/mL dla As i Sb oraz 0,003 ng/mL dla Se.
- 4. W niniejszej pracy zostały przedstawione wyniki oznaczeń ogólnej zawartości mikroskładników oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych z okresu trzech lat badań prowadzonych w różnych warunkach meteorologiczno-hydrologicznych, które to wyniki mogą stanowić współczesne tło w zakresie badanych mikroskładników dla kolejnych badań hydrogeochemicznych prowadzonych dla studiowanego odcinka doliny Warty.
- 5. Na podstawie badań geochemicznych wykonanych dla próbek skał osadowych pobranych z profili wierceń w Krajkowie i Luboniu, określono źródła As, Sb i Se w wodach podziemnych z badanych warstw, wskazujące na ich charakter antropogeniczny w przypadku Lubonia (osady współczesnej doliny Warty) i geogeniczny w przypadku Krajkowa (osady wielkopolskiej doliny kopalnej).
- 6. W badaniach wód płynących wykazano, że maksymalne stężenia arsenu w wodach rzeki Warty są niższe aniżeli w kanałach do niej dopływających w przeciwieństwie do stężeń antymonu i selenu, których zawartość jest wyższa w rzece Warcie (rzeka Warta: do 1,89 ng/mL As; do 1,57 ng/mL Sb; do 1,22 ng/mL Se; kanały: do 3,51 ng/mL As; do 0,75 ng/mL Sb; do 0,76 ng/mL Se).
- 7. Wyniki analizy ogólnej zawartości oraz ich form specjacyjnych posłużyły do oceny udziału wód powierzchniowych w zasilaniu wód podziemnych. Stwierdzono w trakcie badań, że wody Warty charakteryzują się przewagą formy As(V) nad As(III) i okresowo dla Sb(V) nad Sb(III) oraz sporadycznie dla Se(VI) nad Se(IV), dlatego można było wykorzystać tę cechę jako wskaźnik "wejścia" wody powierzchniowej w system wodonośny brzegowych ujęć infil-

tracyjnych ("Dębina", "Mosina–Krajkowo" i "Przywale") przy analizie wód podziemnych. Jednocześnie stwierdzono, że woda w kanale Szymanowo–Grzybno nie spełnia tych warunków, charakteryzowała się bowiem odmiennym układem specjacyjnym.

- 8. Na przykładzie ujęć: "Dębina", "Mosina–Krajkowo" oraz "Przywale" wykazano możliwość śledzenia infiltracji wód rzecznych do tych ujęć na tle warunków krążenia wód podziemnych poprzez wykorzystanie ogólnej zawartości mikroskładników oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych.
- 9. Oznaczenia ogólnej zawartości arsenu, antymonu i selenu oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych mogą być bardzo przydatną metodą prowadzenia monitoringu jakości wód podziemnych, szczególnie w rejonach ich intensywnej eksploatacji w dolinach rzecznych, gdzie dochodzi do antropopresji hydrodynamicznej, wywołującej przemiany hydrogeochemiczne w ujmowanych warstwach wodonośnych. Analiza specjacyjna mikroskładników poszerza możliwości interpretacyjne w stosunku do badań makroskładników w zakresie określenia genezy zanieczyszczeń wód.

13. Arsenic, antimony and selenium occurred in ground water of the Warta River valley between Poznań and Śrem

Summary

In the region of the Warta River valley between Poznań and Śrem ground water is connected with the porous hydrogeological environment. Sands and gravels of this environment are of different age and belong to different genetical sedimentation environments (fluvial, fluvioglacial, lake and dune sediments). Volumes of water bearing sediments related to spread and thickness of layers are different: in the region of Poznań and Luboń it is one-layer system, south of Poznań above Luboń – two-layer system and in the region of Śrem – one-layer system. Moreover, ground water flow conditions vary as well.

Investigation sites located in the region of the Warta River valley are subject to the anthropopressure of different intensity, among others (Fig. 5):

- region of the big artificial recharge wellfield "Dębina" localized on the flood-plain of the Warta valley within reach of the urban-industrial agglomeration of Poznań and Luboń,
- region of a very strong spatial ground water degradation in the Warta valley in the surrounding of the Chemical Plants in Luboń,
- regions of the bank recharged wellfield "Mosina-Krajkowo" supplying Poznań and "Przywale" wellfield supplying Śrem in the area of the Warsaw-Berlin ice-marginal valley with extensive depression cones reaching the bed of the Warta River and in case of the "Mosina-Krajkowo" wellfield also the Canals: Mosiński and Szymanowo-Grzybno.

In the region of the "Dębina" wellfield by its artificial recharge with water from the infiltration ponds, a depression cone decreases and inflow of underground water and water from the Warta River during some periods (bank infiltration) takes place. In other periods (hydrological droughts, high water exploitation) deep depression cone may occur, which affects underground water inflow to the region of this wellfield (Fig. 26).

Natural flow conditions are maintained in the area of the Chemical Plants in Luboń, where water exploitation is not to be observed on the hydroizohypse map (Fig. 36). An intensified process of pollutants leaching from the land surface resulted from precipitation recharge and natural ground water table fluctuations under the influence of the Warta River floods occurs in the region and in the surroundings of the Chemical Plants.

In the exploitation zone of the "Mosina–Krajkowo" (Fig. 43) wellfield hydrodynamic conditions are considerably changed as a result of regional expansion of the depression cone, which encompassed part of the Warsaw-Berlin ice-marginal valley of 130 km² area during the extreme drought (1992–1998; Fig. 44). This deep depression cone around the "Mosina–Krajkowo" wellfield evoked the hydraulic results consisted in drawing water from the Warta River, Mosiński and Szymanowo-Grzybno Canals as well as local drainage ditches into ground water circulation system in the zone of the ice-marginal valley and till plains surroundings.

The wellfield of Śrem is located on the flood plain of the Warta River. According to this it is similar to the bank wellfield in Krajkowo and the basic balance element is infiltration water.

Unconfined ground water occurs in the region of the Warta valley between Poznań and Śrem. A vadose zone is few to dozen or more meters thick depending on a depression cone in the area of ground water exploitation. The open character of the aquifers favors contaminants migration from the pollution sources localized in this area. This problem is reflected in the detailed analysis of microelements. It must be emphasized that the changes of ground water flow conditions caused by the exploitation are the reason for activation of anthropogenic pollutants migration from the land surface to the well-screen zone within deeper parts of the aquifer.

Sedimentary rocks (Sediments)

In the presented work microelements (As, Sb and Se) were determined in water-bearing sediments of the Warta River valley as well as in aquitards and aquifuges of this environment (bottom, top and interbedding).

Interesting results of geochemical investigations of the sedimentary rocks collected from the boreholes in the Warta River valley were obtained in relation to:

- sediments of the present Warta valley (fH),
- sediments of the Mosovian Interglacial (fM).

Boreholes were made in the region of Krajkowo and Luboń. The profile of approx 40 m thick Quaternary sediments was drilled through as far as the top of the Tertiary calys (Poznań series) in two boreholes in the region of Krajkowo and Luboń. Investigation results of the recent Warta valley sediments (fH) in the Krajkowo region can be a comparative basis for the concentrations in the region of Luboń. According to this, it was stated that the concentrations from a depth interval of 1 m to 4 m in the region of Krajkowo (fine- and medium-grained sands) are the natural concentrations (As from 21.9 to 48.3 ng/g, Sb from 9.7 to 21.9 ng/g i Se from 2 to 3.72 ng/g). However, in case of the Luboń region in relation to rocks of the same age and depth interval (silty sands, fine- and medium-grained sands) few times higher concentrations of As from 98.5 ng/g to 560.8 ng/g, of Sb from 2.4 ng/g to 185.8 ng/g and similar to Se from 1.39 ng/g to 3.10 ng/g were observed. These values show the anthropogenic influence of a post-crystalline dumping

ground in relation to As and Sb. In case of Se there is no difference as regards the Krajkowo region.

Anomalous concentration of As (up to 1117.2 ng/g) (borehole no. 4; Fig. 15) was observed in coarse-grained sands of the Mosovian Interglacial in the region of Krajkowo. This concentration is considerably higher than As concentration in younger sediments and can only be compared with concentration within subsurface sediments in Luboń near the dumping ground (up to 1030.3 ng/g of As – borehole no. 7; Fig. 18 and Fig. 19). It is scarcely a half of As concentration in sediments stored on the mentioned dumping ground (2867.5 As ng/g).

This problem needs further investigations of water-bearing sediments in the area of the Wielkopolska Buried valley aquifer in order to find out if this concentration level of As in the sediments of the Mosovian Interglacial (fM) is of local or regional character.

Surface water

The research goal of surface water investigations was an attempt to use the results of total contents and speciation analysis of microelements as an indicator of surface water infiltration to an aquifer.

Total concentrations and concentrations of particular speciation forms of the investigated microelements were determined in water sampled along the Warta River by the bank recharged wellfields and other streams as well as from the surface water reservoirs (stagnant water: ox-bows, infiltration ponds).

Total arsenic, antimony and selenium contents in surface water investigated in years 2001-2003 were following:

- for the Warta River: As from 0.24 to 1.89 ng/mL; Sb from 0.14 to 1.54 ng/mL; Se from 0.23 to 1.22 ng/mL (Table 24),
- for the infiltration ponds and ox-bows in the "Dębina": As from 0.47 to 1.31 ng/mL; Sb 0.26 to 0.84 ng/mL; Se 0.22 to 0.57 ng/mL (Table 25),
- for the ox-bows in Luboń: As from 0.77 to 3.91 ng/mL; Sb from 0.29 to 2.16 ng/mL and Se from 0.28 to 0.62 ng/mL (Table 26),
- for the Mosiński, Szymanowo-Grzybno Canals and drainage ditches: As from 0.36 to 3.51 ng/mL; Sb from 0.11 to 0.75 ng/mL; Se from 0.22 to 0.76 ng/mL (Table 21),
- for the ox-bows in the region of Krajkowo: As from 0.61 to 0.99 ng/mL; Sb from 0.26 to 0.85 ng/mL; Se from 0.26 to 0.53 ng/mL (Table 21).

In case of species determinations in water of the Warta River, As(V) form prevailed constantly As(III) form (Fig. 23), periodically Sb(V) form predominated Sb(III) form and sporadically Se(VI) form prevailed Se(IV) form. Water was sampled from the infiltration ponds and ox-bows on the "Dębina" wellfield in Poznań. In case of water sampled from the infiltration ponds and ox-bows on the "Dębina" wellfield in Poznań As(V) dominated As(III) species, Sb(V) dominated Sb(III) and more than in case of the Warta River water Se(VI) prevailed Se(IV); (Table 25). In case of smaller streams a domination of As(V), Sb(V), Se(VI) over As(III), Sb(III) and Se(IV) forms was not observed. There was rather a balance between these forms and sometimes As(III), Sb(III), Se(IV) species prevailed As(V), Sb(V) and Se(VI) species. This situation should be connected with short oxidation time of the reduced forms of these microelements, which occur in local streams characterized by narrow beds and smooth water flow (canals and drainage ditches) as a result of ground water discharge.

Determinations of total microelement contents and their inorganic species in surface water were used in the research as an auxiliary indicator of ground water renewal (recharge) with infiltration water from the Warta River, ponds and local streams.

Ground water

The artificial recharge wellfield "Dębina"

The research problem in case of the recharge wellfield "Dębina" was an attempt to use determinations of total microelement contents and their species to indicate ground water streams formed under the influence of:

- lateral recharge form the site of a till plain edge,
- ground water inflow along the axis of the Warta River valley aquifer,
- infiltration of surface water from the bed of the Warta River and from the infiltration ponds from the area of the wellfield.

The highest As and Sb concentrations in underground water were observed in SW part of the wellfield as a result of polluted water inflow from the site of the Luboń's built-up areas.

The picture of total microelement contents (Fig. 27) for the area of the whole wellfield shows distinctly its division into southern and northern part with separating belt along the A2 highway, where a decrease of the investigated microelements contents was observed. This situation is connected with the new infiltration screen-ponds characterized by high hydraulic efficiency.

Concentrations found by the Warta River in the southern part of the wellfield (boreholes S1 and S2; Fig. 27 and Fig. 28) confirm that water from the Warta River bed dilutes pollution progressing from the site of the Chemical Plants in Luboń. However, part of these pollutants may migrate under the riverbed with ground water within the bottom sediments of the valley in the direction of well barriers of the "Dębina" wellfield in Poznań.

The results of microelements speciation analysis allowed determining the range of ground water flowing from the site of the towns of Luboń and Poznań, thereby to determine regions where artificial recharge dominates (Fig. 30).

The balance of speciation forms was observed in water flowing from the site of the Warta River bed and the domination of As(V) and Sb(V) forms in all ground water samples collected from the piezometers located in the surroundings of the Warta River (Fig. 30).

The investigation results presented in the work show concentrations increase of all analyzed microelements on the "Dębina" wellfield in years 2001–2003. This

is related to the decrease of surface and ground water levels and thereby to the increased inflows of polluted underground water from the site of Poznań and Luboń.

Luboń – Chemical Plants

The attempt was made to identify the main As, Sb and Se sources in ground water and their migration paths in an aquifer.

It was found that the main source of As and Sb in ground water was a dumping ground of post-crystalline brines while of Se was the area of the Chemical Plants (Fig. 38).

Microelements migrate vertically in the surroundings of the sources and then horizontally in the Warta River direction. By the Warta River and in the region of the valley a considerable decrease of microelements concentrations is observed. Concentration decrease in short sections of ground water flow can be related to hydrodynamics of the flood-plain and higher terrace region in the bent of the Warta River by Luboń. In this area high seasonal amplitude of ground water table fluctuations occurs, which favors dilution of microelement concentrations (Fig. 39).

The results of speciation analysis show domination of vertical migration in the surroundings of the discussed pollution sources (boreholes no. L1, L, J1 and J respectively – Fig. 41). As(III), Sb(III) and Se(IV) forms prevail also in the distance from these sources, which can prove horizontal contaminants flow from the sources in the direction of the Warta River bed.

"Mosina-Krajkowo" wellfield

The research problem of the "Mosina-Krajkowo" wellfield was to determine variability of total As, Sb and Se species contents in ground water within two-layer hydrogeological system: of the Warsaw–Berlin ice-marginal valley (underground water level) and Wielkopolska Buried Valley aquifer (ground water level).

The research goal in case of the terrace wellfield was to determine the formation of total As, Sb and Se concentrations in ground water recharged partly by infiltration water from the Canals intersecting the Warsaw-Berlin ice-marginal valley within the reach of the depression cone of the "Mosina–Krajkowo" wellfield.

The research problem in case of the coastal wellfield was to determine total As, Sb and Se species concentrations in ground water recharged by the infiltration from the Warta River in comparison to ground water flowing from the site of till plains.

The character of the two-layer hydrogeological system e.g. on the "Mosina–Krajkowo" wellfield, where two aquifers of different age overlap each other – the Warsaw-Berlin ice-marginal valley (Major Aquifer no. 150) and the Wielkopolska Buried Valley aquifer (Major Aquifer no. 144), was taken into account while considering ground water circulation system and microelements migration (Fig. 10).

It was proved for the terrace wellfield (in relation to performed previously hydrochemical investigations, J. Górski et al. 2001b, 2002b) that water infiltrating from the Mosiński and Szymanowo–Grzybno Canal carried an increased load of contaminants. This phenomenon is reflected in higher microelement concentrations in ground water sampled in the surroundings of these Canals in relation to the points beyond their influence (Fig. 46 and Fig. 47).

The research showed a tendency of As, Sb and Se concentration increase in ground water of the Mosina–Krajkowo wellfield in years 2001–2003. This should be combined with a meteorological-hydrogeological drought after "wet" years.

The obtained results of a speciation analysis, which are presented by means of the percentage contents diagrams within their cartographic distribution, provided information about surface water infiltration from the Warta River and Mosiński Canal to ground water, which recharge the exploited wells barriers (Fig. 49).

Based on the example of the wellfield in Krajkowo, by comparing the section of the Warta River under the influence of a radial well exploitation with horizontal drains under the river's bottom with the section affected by the vertical wells barrier, it was shown that in the region of the radial well operation underground water are not recharged by the Warta River. Thereby the section of the vertical well barrier working "in the shade" of this well is mostly recharged by ground water and marginally by river water despite Warta proximity (Fig. 50).

Comparing speciation analysis results for the analyzed water-bearing horizons, among other presented piezometers (M15 and M16), it was proved that underground water level in the streams surroundings (Warta River, Mosiński Canal) includes higher As(V), Sb(V) and Se(VI) concentrations compared with deeper zones of ground water flow (Fig. 51).

The occurrence of the increased As contents in ground water sampled from the piezometers: 78b/1-s, 22b/1 and the wells: 37/L, 9 (Fig. 48 and Fig. 52 A) was observed in the area of Krajkowo. The detailed geochemical investigation was carried for the whole Quaternary profile in this region. It was decided that the increased As concentrations in ground water of the Wielkopolska Buried Valley aquifer in the Krajkowo region is of geogenic not anthropogenic origin. Two hypotheses concerning increased concentrations occurred in this part of the Wielkopolska Burried Valley aquifer in comparison to its other regions were presented. Clear answer must be searched during further investigations in order to explain the reasons of As concentration anomaly.

"Przywale" wellfield in Śrem

The research goals for the "Przywale" wellfield in Śrem were:

- determination of the part of river infiltrated water in the wellfield recharge and the recharge variability depending on the Warta River stages,
- identification of ground water anthropogenic hazard from the site of allotments located directly in the vicinity of this wellfield.

Comparison results of the investigations carried in April and December 2003 by significantly different water stages in Warta (higher in April, lower in December) drove to the conclusion that water infiltration from the river is a very unsteady process. The component of underground water inflow originated from far ground water circulation, increases in some periods of low water stages in the river (microelements concentration increases in the bottom part of the aquifer within a well-screen zone). The results of the speciation analysis (Fig. 55) based on the microelements investigations confirm that the allotments area is a pollution source of ground water (J. Górski et al., 1998a) flowing in the direction of the "Przywale" wellfield.

In terms of As contents in ground water (Tables 27–34) – Sb and Se are not regulated – investigated water from the region of the "Dębina" wellfield in Poznań, "Mosina–Krajkowo" and "Przywale" in Śrem can be classified to the I water quality class, whereas water from the area of the Chemical Plants in Luboń belongs to the III – V quality class (Dz.U. nr 32, poz. 284, 2004) depending on the sampling period.

The observed maximum microelements concentrations of ground water exploited by the investigated wellfields did not exceed drinking water standards (Dz.U. 02.203.1718, 2002) and the values recommended by WHO (WHO, 1993).

The research showed the possibility of using total microelements content and their inorganic speciation forms for the monitoring of the river valley hydrogeological environment in the conditions of the wellfields recharged by surface water. Moreover, it is possible to use speciation analysis for identification of vertical and horizontal migration paths.

Literatura

- Acharyya S.K., Lahiri S., Raymahashay B.C., Bhowmik A., 2000: Arsenic toxicity of groundwater in parts of the Bengal basin in India and Bangladesh: the role of Quaternary stratigraphy and Holocene sea-level fluctuation. Environ. Geol., 39 (10), 1127–1137.
- Adamiec E., 2002: Rola zawiesiny rzeki Odry w akumulacji, rozmieszczeniu i transporcie metali śladowych. Praca doktorska. AGH, Kraków.
- Adamiec E., Helios-Rybicka E., 2002: Distribution of pollutants in the Odra River system. Part V. Assessment of total and mobile heavy metals content in the suspended matter and sediments of the Odra River system and recommendations for river chemical monitoring. Pol. J. Environ. Stud., 11(6), 675–688.
- Aggett J., Kriegman M.R., 1988: The extent of formation of arsenic (III) in sediment interstitial waters and its release to hypolimnetic waters in lake Ohakuri. Water Res., 22, 407–411.
- Ahmed K.M., Bhattacharya P., Hasan M.A., Akhter S.H., Mahbub Alam S.M., Hossain Bhuyian M.A., Badrul Imama M., Aftab Khan A., Sracek O., 2004: Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers In Bangladesh: an overview. Appl. Geochem., 19, 181–200.
- Aiuppa A., Dongarra G., Capasso G., Allard P., 2000: Trace elements in the thermal groundwaters of Vulcano Island (Sicily). J. Volcanol. Geoth. Res., 98, 189–207.
- Anawar H.M., Akai J., Komaki K., Terao H., Yoshioka T., Ishizuka T., Safiullah S., Kato K., 2003: Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. J. Geochem. Explor., 77, 109–131.
- Andreae M.O., Froelich P.N., 1984: Arsenic, antimony, and germanium biogeochemistry in the Baltic Sea. Tellus, 36B, 101–117.
- Antczak B., 1986: Transformacja układu koryta i zanik bifurkacji Warty w Pradolinie Warszawsko-Berlińskiej i południowej części przełomu poznańskiego podczas późnego Vistulianu. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań.
- Arnorsson S., 2003: Arsenic in surface- and up to 90°C ground waters in a basalt area, N Iceland: processes controlling its mobility. Appl. Geochem., 18, 1297–1312.
- Bartkowski T., 1957: Rozwój polodowcowej sieci hydrograficznej w Wielkopolsce środkowej. Geografia, Zeszyty Naukowe UAM, z. 1. PWN, Poznań.
- Bertine K.K., Lee D.S., 1983: Antimony content and speciation in the water column and interstitial waters of Saanich Inlet. In: Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D., Goldberg E.D. (Eds.). Trace Metals in Sea Water NATO Adv. Res. Inst. Plenum Press, New York, 21–38.
- Błaszyk T., Górski J., 1978: Zmiany jakości wód podziemnych w warunkach intensywnej eksploatacji. Wydawnictwo Akcydensowe, Warszawa.
- Błaszyk T., Górski J., 1993: Zanieczyszczenie, zagrożenie i ochrona wód podziemnych w Polsce. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań.
- Błaszyk T., Górski J., 1996: Odpady a problemy zagrożenia i ochrony wód podziemnych. Warszawa.
- Bohari Y., Astruc A., Astruc M., Cloud J., 2001: Improvements of hydride generation of the speciation of arsenic in natural freshwater samples by HPLC-HG-AFS. J. Anal. Atom. Spectrom., 16, 774–778.

- **Bose P., Sharma A., 2002:** Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. Wate. Res., 36, 4916–4926.
- Bowman J., Fairman B., Catterick T., 1997: Development of a multi-element hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry procedures for the simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in waters. J. Anal. Atom. Spectrom., 12, 313.
- Brindle I.D., Alarabi H., Karshman S., Le X.C., Zheng S., 1992: Combined Generator/Separator for Continuous Hydride Generation: Application to On-line Pre-reduction of Arsenic(V) and Determination of Arsenic in Water by Atomic Emission Spectrometry. Analyst, 117(3), 407–411.
- Brindle I.D., Ługowska E., 1997: Investigations into mild conditions for reduction of Se(VI) to Se(IV) and for hydride generation in determination of selenium by direct current plasma atomic emission spectrometry. Spectrochim Acta, 52B, 163–176.
- Brunori C., De la Calle-Guntinas M.B., Morabito R., 1998: Optimization of the reduction of Se(VI) to Se(IV) in a microwave oven. Fresenius J. Anal. Chem., 360, 26–30.
- **Bulska E., 1996:** Podstawy i zastosowanie atomowej spektrometrii atomowej w analizie zanieczyszczeń środowiska. Ochrona środowiska i ocena jakości wód. Materiały Szkoły Letniej, Radom, 75–81.
- **Bulska E., 1999:** Bezpośrednie oznaczanie złożonych próbek metodą AAS z atomizacją elektrotermiczną. W: Zastosowanie metod spektrometrii atomowej w przemyśle i ochronie środowiska. Warszawa, 141–157.
- Burguera J.L., Burguera M., Rivas C., Carrero P., 1998: On-line cryogenic trapping with microwave heating for the determination and speciation of arsenic by flow injection/hydride generation/atomic absorption spectrometry. Talanta, 45, 531–542.
- **Burguera M., Burguera J.L., 1997:** Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. Talanta, 44, 1581–1604.
- Burguera M., Burguera J.L., Brunetto M.R., 1991: Flow-injection atomic spectrometric determination of inorganic arsenic (III) and arsenic (V) species by use of an aluminium-column arsine generator and cold-trapping arsine collection. Anal. Chim. Acta, 261, 105–113.
- **Cabredo S., Galbán J., Sanz J., 1998:** Simultaneous determination of arsenic, antimony, selenium and tin by gas phase molecular absorption spectrometry after twostep hydride generation and preconcentration in a cold trapsystem. Talanta, 46, 631–638.
- **Carlosena A., Prada D., Andrade J.M., Lopez P., 1996:** Cadmium analysis in soil by microwave acid digestion and graphite furnace atomic absorption spectrometry. Fresenius J Anal. Chem., 355, 289–291.
- **Chachaj J., 1996:** Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1:50 000. Arkusz Mosina (507). Wydawnictwo PIG, Warszawa.
- **Chakraborti D., De Jonghe W., Adams F., 1980:** The determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry with a graphite furnace. Anal. Chim. Acta, 120, 121–127.
- Chatterjee A., Das D., Mandal B.K., Chowdhury T.R., Samanta G., Chakraborti D., 1995: Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. Analysts, 120 (3), 643–650.
- Chen C., Zhao J., Zhang P., Chai Z., 2002: Speciation and subcellular location of Se-containing proteins in human liver studied by sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis and hydride generation-atomic fluorescence spectrometric detection. Anal. Bioanal. Chem., 372, 426–430.
- **Chmal R., 1997:** Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1:50 000. Arkusz Poznań (471). Wydawnictwo PIG, Warszawa.

- **Chwastowska J., Sterlińska E., Żmijewska W., Dudek J., 1996:** Application of a cheleting resin loaded with thionalide to speciation analisis of As(III,V) in natural waters. Chem. Anal., 41, 45–53.
- **Chwastowska J., Żmijewska W., Sterlińska E., 1995:** Determination of antimony (III, V) in natural waters by separation and preconcentration on a thionalide loaded resin followed by neutron activation analysis. J. Radioanal. Nucl. Ch., 196(1), 3–9.
- Cidu R., Bahaj S., 2000: Geochemistry of thermal waters from Morocco. Geothermics, 29, 407–430.
- **Cobo M.G., Palacios M.A., Camara C., Reis F., Quevauvillea P., 1994:** Effect of physicochemical parameters on trace inorganic selenium stability. Anal. Chim. Acta, 286, 371–379.
- **Cornelis R., Zhang X., Mees L., Christensen J.M., Byrialsen K., Dyrschel C., 1998:** Speciation measurements by HPLC-HGAAS of dimethylarsinic acid and arsenobetaine in three candidate lyophilized urine reference materials. Analyst, 123, 2883–2886.
- **Corwin D.L., David A., Goldberg S., 1999:** Mobility of arsenic in soil from the Rocky Mountain Arsenal area. J. Contam Hydrol, 39, 35–58.
- Cutter G.A., Cutter L.S., 1995: Behaviour of dissolved antimony, arsenic, and selenium in the Atlantic Ocean. Mar. Chem., 49, 295–306.
- Cutter L.S., Cutter G.A., San Diego-McGlone M.L.C., 1991: Simultaneous determination of inorganic arsenic and antimony species in natural waters using selective hydride generation with gas chromatographyrphotoionization detection. Anal. Chem., 63, 1138–1142.
- Czarnecka H. (red.), 1983: Podział hydrograficzny Polski. Cz. I. IMGW, Warszawa.
- **D'Ulivio A., 1997:** Determination of selenium and tellurium in environmental samples. Analyst, 122(12), 117–144.
- Dagnac T., Padro A., Rubio R., Raurent G., 1999: Speciation of arsenic in mussels by the coupled system liquid chromatography- UVirradiation-hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry. Talanta, 48, 763–772.
- **Damkröger G., Grote M., Jansen E., 1997:** Comparison of sample digestion procedures for the determination of arsenic in certified marine samples using the FI-HG-AAS-technique. Fresenius J. Anal. Chem., 357, 817–821.
- **Dąbrowski S., 1985:** Dolina kopalna z interglacjału mazowieckiego w Wielkopolsce środkowej. Biuletyn Instytutu Geologicznego, 348, 5–39.
- **Dąbrowski S., 1990:** Hydrogeologia i warunki ochrony wód podziemnych Wielkopolskiej Doliny Kopalnej. Wydanie SGGW-AR, Warszawa.
- **Dąbrowski S., Przybyłek J., 1993:** Zasoby wód podziemnych dla ujęć wodociągowych Poznania. W: Skoczylas J. (red.). Problemy ujmowania i ochrony wód podziemnych. Materiały IV Konferencji Sozologicznej UAM, Poznań.
- **De Campos R.C., Grinberg P., Takase I., Luna A.S., 2002:** Minimization of Cu and Ni interferences in the determination of Sb by hydride generation atomic absorption spectrometry: the use of picolinic acid as masking agent and the influence of L-cysteine. Spectrochim. Acta, B 57, 463–472.
- De la Calle Guntinas M.B., Madrid Y., Camara C., 1991a: Determination of Total Available Antimony in Marine Sediments by Slurry Formation-Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. Applicability to the Selective Determination of Antimony(III) and Antimony(V). Analyst, 116(10), 866–869.
- De la Calle Guntinas M.B., Madrid Y., Camara C., 1991b: Flow-injection and continuous-flow systems to determine antimony(III) and antimony(V) by hydride generation atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 252, 161–166.
- Dedina J., Tsalev D.L., 1995: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. Wiley.

- Diaz J.P., Navarro M., Lopez H., Lopez M.C., 1996: Selenium (IV) and (VI) levels in potable, irrigation and waste waters form an industrial zone in southeastern Spain. Sci. Total Environ., 186, 231–136.
- **Dojlido J.R., 1995:** Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok.
- **Donaldson E.M., 1990:** Determination of antimony in ores and related materials by continuous hydride-generation atomic-absorption spectrometry after separation by xanthate extraction. Talanta, 37, 955–964.
- **Donaldson E.M., Leaver M.E., 1988:** Determination of arsenic in ores, concentrates and related materials by continuous hydride-generation atomic-absorption spectrometry after separation by xanthate extraction. Talanta, 35(4), 297–300.
- Dowgiałło J., Kleczkowski A.S., Macioszczyk T., Różkowski A., 2002: Słownik hydrogeologiczny. PIG, Warszawa.
- **Driehaus W., Jekel M., 1992:** Determination of As(III) and total inorganic arsenic by on-line pretreatment in hydride generation atomic absorption spectrometry. Fresenius J. Anal. Chem., 343, 343–352.
- Elbanowska H., Zerbe J., Górski J., Siepak J., 1997: Fizyczno-chemiczne badania gruntów na potrzeby hydrogeologiczne. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań.
- Elbanowska H., Zerbe J., Górski J., Siepak J., 2001: Fizyczno-chemiczne badania gruntów na potrzeby hydrogeologiczne. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań.
- Elsayed M., Bjorn E., Frech W., 2000: Optimisaiton of operating parameters for simultaneous multi-element determination of antimony, arsenic, bismuth and selenium by hydride generation, graphite atomiser sequestration atomic absorption spectrometry. J. Anal. Atom Spectrom., 15, 697.
- Elteren J.T., Haselager N.G., Das H.A., 1991: Determination of arsenate in aqueous samples by precipitation of the arsenic (V) - molybdate complex with tetraphenylphosphonium chloride and neutron activation analysis or hydride generation atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 252, 89–95.
- Elteren J.T., Stibilij V., Slejkovec Z., 2002: Speciation of inorganic in some bottled Slovene mineral waters using HPLC-HGAFS and selective coprecipitation combined with FI-HGAFS. Water Res. 36, 2967–2974.
- Elwood M.J., Maher W.A., 2003: Measurement of arsenic species in marine sediments by high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Chim. Acta, 477, 279–291.
- Evans E.H., Dawson J.B., Fisher A., Price W.J., Smith C.M.M., Tyson J.F., 2002: Advances in atomic emission, absorption and fluorescence spectrometry and related techniques. J. Anal. Atom. Spectrom., 17(6), 622–651.
- Filella M., Belzile N., Chen Yu.W., 2002 a: Antimony in the environment: a review focused on natural waters II Relevant solution chemistry. Earth-Sci. Rev., 59, 265–285.
- Filella M., Belzile N., Chen Yu.W., 2002 b: Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence. Earth-Sci. Rev., 57, 125–176.
- Frau F., Ardau C., 2003: Geochemical controls on arsenic distribution In Baccu Locci stream catchment (Sardinia, Italy) afected by past mining. Appl. Geochem. 18, 1373–1386.
- Frengstad B., Kjersti A., Skrede M., Banks D., Krog J.R., Siewers U., 2000: The chemistry of Norwegian groundwaters. III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques. Sci. Total Environ., 246, 21–40.
- Garaj J., 1981: Fizyczne i fizyko-chemiczne metody analizy. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Garboś S., 1995: Technika generowania wodorków jako efektywny sposób wprowadzenia analitu zawartego w próbce w połączeniu z metodami spektroskopowymi. Materiały Szkoły Letniej, Radom, 73–93.
- **Garboś S., 1999:** Metody generowania wodorków w spektrometrii atomowej. W: Zastosowanie metod spektrometrii atomowej w przemyśle i ochronie środowiska. Warszawa, 108–124.
- Garboś S., Bulska E., Hulanicki A., 1998: The effect of palladium modifier on the efficiency of antimony hydride trapping in graphite furnace atomic absorption spectrometry (AAS). Fresenius J. Anal. Chem., 361, 43–46.
- Garboś S., Bulska E., Hulanicki A., Fijałek Z., Sołtyk K., 2000: Determination of total antimony and antimony V by inductively coupled plasma mass spectrometry after selective separation of antimony III by solvent extraction with N-benzoyl-N-phenylhydroxy-lamine. Spectrochim. Acta, Part B, 55, 795–802.
- Gomez-Ariza J.L., Sanchez-Roads D., Giraldez I., 1998: Selective extraction of iron oxide associated arsenic species from sediments for speciation with coupled HPLC-HG-AAS. J. Anal. Atom. Spectrom., 13, 1375–1379.
- Gomółka E., Szaynok A., 1997: Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- **Gonera P., 1986:** Zmiany geomorfologii koryt meandrowych Warty na tle wahań klimatycznych w późnym vistulianie i holocenie. Wydawnictwo Naukowe UAM, Geografia, 33, Poznań.
- **Górski J., 1981:** Kształtowanie się jakości wód podziemnych utworów czwartorzędowych w warunkach naturalnych oraz wymuszonych eksploatacją. Instytut Kształtowania Środowiska, Warszawa.
- **Górski J., Błaszyk T., 1991:** Optymalizacja eksploatacji ujęcia mosińskiego w aspekcie zmian warunków hydrogeochemicznych. IKŚ, Poznań.
- **Górski J., Dragon K., Przybyłek J., 1998b:** Dokumentacja hydrogeologiczna warunków hydrogeologicznych infiltracyjnego ujęcia wody "SOWINIEC" dla miasta Poznania. Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM, Poznań (maszynopis).
- **Górski J., Przybyłek J., 2003:** Problemy zagrożenia i ochrony wód podziemnych na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego. Morena, 10, 59–72.
- **Górski J., Przybyłek J., Chomicki I., 1996:** Sprawozdanie roczne z eksploatacji ujęcia brzegowego i promienistej studni brzegowo-doświadczalnej w Krajkowie. Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM, Poznań (maszynopis).
- Górski J., Przybyłek J., Kasztelan D., Remisz W., 1998a: Dokumentacja hydrogeologiczna strefy ochronnej ujęcia wody oraz dokumentacja hydrogeologiczna z wykonania otworów obserwacyjnych sieci monitoringu ujęcia komunalnego "Przywale" stanowiące aneksy do "Dokumentacji zasobów ujęcia wód podziemnych z utworów czwartorzędowych dla miasta Śremu". Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM (maszynopis).
- **Górski J., Przybyłek J., Remisz W., Theuss T., 2001a:** Raport z badań na sieci monitoringu lokalnego wód podziemnych i powierzchniowych w rejonie ujęcia wody "Dębina". Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM, Poznań (maszynopis).
- **Górski J., Przybyłek J., Remisz W., Theuss T., 2001b**: Raport z badań na sieci monitoringu lokalnego wód podziemnych i powierzchniowych w rejonie ujęcia wody "Mosina–Krajkowo". Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM, Poznań (maszynopis).
- **Górski J., Przybyłek J., Remisz W., Theuss T., 2002a:** Raport z badań na sieci monitoringu lokalnego wód podziemnych i powierzchniowych w rejonie ujęcia wody "Dębina". Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM, Poznań (maszynopis).

- **Górski J., Przybyłek J., Remisz W., Theuss T., 2002b:** Raport z badań na sieci monitoringu lokalnego wód podziemnych i powierzchniowych w rejonie ujęcia wody "Mosina–Krajkowo". Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM, Poznań (maszynopis).
- Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A.D., 1992: Standard methods. For the examination of water and wastewater. Baltimore.
- Grzesiak M. (red.), 2003: Ochrona środowiska. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
- Guidelines for drinking water quality. Second edition. Vol. 1. Recommendations. WHO,1993.
- Guidelines for drinking-water quality. WHO,1991.
- Guo T., Baasner J., Tsalev D.L., 1997: Fast automated determination of toxicologically relevant arsenic in urine by flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 349, 313–318.
- **Gustafsson J.P., Jacks G., 1995:** Arsenic Geochemistry in forested soil profiles as revealed by solid-phase studies. Appl. Geochem., 10, 307–315.
- Gutry-Korycka M., 1984: Analiza i modele struktury hydrologicznej Polski. Wyd. Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa.
- Hao D.Q., Xie G.H., Zhang Y.M., Tian G.J., 1996: Determination of serum selenium by hydride generation flame atomic absorption spectrometry. Talanta, 43, 595–600.
- Haring J.A., van Delft W., Bom C.M., 1982: Determination of arsenic and antimony in water and soil by hydride generation and atomic absorption spectrometry. Fresenius Z. Anal. Chem, 310, 217–223.
- Haug H.O., Liao Y., 1996: Investigation of the automated determination of As, Sb and Bi by flow-injection hydride generation using in-situ trapping on stable coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Fresenius J. Anal. Chem., 356, 435–444.
- He B., Jiang G., Xu X., 2000: Arsenic speciation based on ion exchange high-performance liquid chromatography hyphenated with hydride generation atomic fluorescence and on-line UV photo oxidation. Fresensius J. Anal. Chem., 368, 803–808.
- Hershey J.W., Oostyk T.S., Keliher P.N., 1988: Determination of arsenic and selenium in environmental and agricultural samples by hydride generation atomic absorption spectrometry. J. Assoc. Anal. Chem., 71, 1090–1093.
- Hill J.S., Arowolo T.A., Butler O.T., Chenery S.R.N., Cook J.M., Cresser M.S., Miles D.L., 2002: Atomic spectrometry update. Environmental analysis. J. Anal. Atom. Spectrom., 284–317.
- Holak W., 1996: Gas-Sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chem., 41(12), 1712.
- Howard A.G., Salou C., 1996: Cysteine enhancement of the cryogenic trap hydride AAS determination of dissolved arsenic species. Anal. Chem. Acta, 333, 89–96.
- Hulanicki A., 1998: Specjacja w wodach i osadach. W: Siepak J. (red.). Analiza specjacyjna metali. Wyd. UAM, Poznań, 7–18.
- Hulanicki A., 2001: Współczesna chemia analityczna. PWN, Warszawa.
- Indulski J.A. (red.), 1990: Kryteria zdrowotne środowiska. T. 18 Arsen. Państwowa Inspekcja Sanitarna, Główny Inspektorat Sanitarny, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa.
- **ISO 5667-11.** Water quality Sampling Part 11: Guidance on sampling of groundwaters. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1993.
- **ISO 5667-18.** Water quality Sampling Part 18: Guidance on sampling of groundwater at contaminated sites. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1999.
- Jasiak T., 2003: Hydrogeologia doliny Odry między Wrocławiem i ujściem Nysy Łużyckiej. Praca doktorska. Wrocław.

- Kabata-Pendias A., 1994: Biogeochemia arsenu i selenu. Arsen i selen w środowisku problemy ekologiczne i metodyczne. Wydawnictwo PW Scan Com, Łomża, 9–16.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa.
- Kaniecki A., 1993: Poznań. Dzieje miasta wodą pisane. Cz. I, Przemiany rzeźby i sieci wodnej. Wydawnictwo Aquarius, Poznań.
- Karlberg B., Pacey G.E., 1994: Wstrzykowa analiza przepływowa dla praktyków. WNT, Warszawa.
- Karthikeyan S., Hirata S., 2003: Arsenic Speciation in Environmental Samples. Anal. Lett., 36, 2355–2366.
- Kaźmierczak-Wijura Z., 1999: Antropogeniczne przekształcenia chemizmu wód podziemnych osadów czwartorzędu doliny Warty na południe od Poznania. Praca doktorska. UAM, Poznań.
- Kildahl B.T., Lund W., 1996: Determination of arsenic and antimony in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry. Fresenius J. Anal. Chem., 354, 93–96.
- Kim M.J., Nriagu J., Haack S., 2002: Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan. Environ. Pollut., 120, 379–390.
- Koellensperger G., Nurmi J., Hann S., Stingeder G., Fitz W.J., Wenzel W.W., 2002: CE-ICP-SFMS and HPIC-ICP-SFMS for arsenic speciation in soil solution and soil water extracts. J. Anal. Atom. Spectrom., 17, 1042–1047.
- Kondracki J., 2000: Geografia regionalna Polski. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Kostecki M., 2000: Związki wód powierzchniowych i podziemnych w dolinie Warty w warunkach naturalnych oraz wymuszonych eksploatacją ujęć dla aglomeracji Poznania. Wydawnictwo Poznańskiego Towarzystwa Przyjaciół Nauk, Poznań.
- Kozarski S., 1981: Stratygrafia i chronologia vistulianu Niziny Wielkopolskiej. Geografia. T. VI. PWN, Poznań.
- Kruszka K. (red.), 2002: Ważniejsze dane o powiatach i gminach województwa wielkopolskiego. Urząd statystyczny w Poznaniu, na dzień 31.12.2001.
- Krygowski B., 1961: Geografia fizyczna Niziny Wielkopolskiej. Geomorfologia. Cz. I. Poznań.
- Kuldvere A., 1989: Extraction of geological materials with mineral acids for the determination of arsenic, antimony, bismuth and selenium by hydride generation atomic absorption spectrometry. Analyst, 114(2), 125–131.
- Laborda F., Bolea E., Baranguan M.T., Castillo J.R., 2002: Views and Criticism Hydride generation in analytical chemistry and nascent hydrogen: when is it going to be over? Spectrochim. Acta, Part B, 57, 797–802.
- Laborda F., Medrano J., Cortes J.I., Mir J.M., Castillo J.R., 1999: Comparison of palladium and zirconium treated graphite tubes for in-atomizer trapping of hydrogen selenide in hydride generation electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta B, 54, 343–353.
- Lamble K.J., Hill S.J., 1996: Arsenic speciation in biological samples by on-line high performance liquid chromatography-microwave digestion-hydride generation-atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 334, 261–270.
- Le X.C., Cullen W.R., Reimer K.J., 1994a: Speciation of arsenic compounds by HPLC with hydride generation atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry detection. Talanta, 41(4), 495–502.
- Le X.C., Cullen W.R., Reimer K.J., 1994b: Effect of cysteine on the speciation of arsenic by using hydride generation atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 285, 277–285.
- Lis J., Pasieczna A., 1995: Atlas geochemiczny Polski 1:2 500 000. PIG, Warszawa.

- Liszkowska E., Górski J., Przybyłek J., 1998: Ochrona infiltracyjnego ujęcia wody "Dębina" w warunkach antropopresji ze strony autostrady A2. Przegląd Komunalny 10, Poznań.
- Liu H.M., Chen S.Y., Chang P.H., Jane Tsai S.J., 2002: Determination of bismuth, selenium and tellurium in nickel-based alloys and pure copper by flow-injection hydride generation atomic absorption spectrometry – with ascorbic acidprered uction and cupferron chelation-extraction. Analytica Chimica Acta, 459, 161–168.
- **Lopez A., Torralba R., Palacios M.A., Camara C., 1992:** Generation of AsH₃ from As(V) in the absence of KI As prereducing agent: speciation of inorganic arsenic. Talanta, 39, 1343–1348.
- Lul Y., Sun H.W., Yuan C.G., Yan X.P., 2002: Simultaneous Determination of Trace Cadmium and Arsenic in Biological Samples by Hydride Generation-Double Channel Atomic Fluorescence Spectrometry. Anal. Chem., 74, 1525–1529.
- Lyalikova N.N., 1978: Antimony-oxidizing bacteria and their geochemical Activity Krumbein. Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 3, 929–936.
- Łobiński R., Adams F.C., 1997: Speciation analysis by gas chromatography with plasma source spectrometric detection. Spectrochim Acta, 52B, 1865–1903.
- MacCarthy P., Klusman R.W., 1993: Water analysis. Anal. Chem., 65, 244–292.
- Macioszczyk A., 1987: Hydrogeochemia. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: Hydrogeochemia. Strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wydawnictwo PWN, Warszawa.
- Magnuson M.L., Creed J.T., Brockhoff C.A., 1997: Speciation of selenium and arsenic compounds by capillary electrophoresis with hydrodynamically modified electroosmotic flow and on-line reduction of selenium(VI) to selenium(IV) with hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometric detection. Analyst, 122(10), 1057–1061.
- Maity S., Chakravarty S., Thakur P., Gupta K.K., Bhattacharjee S., Roy B.C., 2004: Evaluation and standarisation of a simple HG-AAS method for rapid speciation of As(III) and As(V) in some contaminated groundwater samples of West Bengal, India. Chemosphere, 54(8), 1199–1206.
- Makowska A., 1985: Mapa geologiczna Polski. Arkusz Gniezno. A mapa utworów powierzchniowych. Skala 1 : 200 000. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Marciniak M., Przybyłek J., Herzig J., Szczepańska J., 1999: Badania współczynnika filtracji utworów półprzepuszczalnych. Wydawnictwo SORUS S.C., Poznań–Kraków.
- Matusiewicz H., Sturgeon R.E., 1996: Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace. Spectrochim. Acta, Part B 51, 377–397.
- Mc Cleskey R.B., Nordstrom D.K., Maest A.S., 2004: Preservation of water samples for arsenic(III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. Appl. Geochem., 19, 995–1009.
- Merian E., 1991: Metals and their compounds in the environment. VCH, New York.
- Mierzwa J., Adeloju S.B., Dhindsa H.S., 1997: Slurry sampling for hydride generation atomic absorption spetrometric determination of arsenic in cigarette tobaccos. Analyst, 122, 539–542.
- Miler A., 1999: Przepływy Warty w Poznaniu w 10-letnim okresie eksploatacji zbiornika Jeziorsko na tle przepływów w ponad 150-letnim okresie poprzedzającym. W: Eksploatacja i oddziaływanie dużych zbiorników nizinnych na przykładzie zbiornika wodnego Jeziorsko. Materiały konferencyjne, Uniejów, 95–103.
- Mocek A., Owczarzak W., 1998: Ocena możliwości wykorzystania utworów organicznych wykształconych w starorzeczu Warty do użyźniania gruntów rolniczych na terenie ujęcia wody w Sowińcu. Archiwum Katedry Gleboznawstwa, AR im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu (maszynopis).

- Mojski J.E., 1982: Mapa geologiczna Polski. Arkusz Poznań. A mapa utworów powierzchniowych. Skala 1: 200 000. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Mucci A., Boudreau B., Guignard C., 2003: Diagenetic mobility of trace elements in sediments covered by a flash flood deposit: Mn, Fe and As. Appl. Geochem., 18, 1011–1026.
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., 2001: Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. Eng. Geol., 60, 193–207.
- Muntau H., Bianchi M., Cenci R., Fytianos K., Bovolenta S., Baudo R., Lattanzio A., 1992: Sequential metal extraction from sediments and soils: Applications and justification for the use of a common scheme. Commission of the European Communities, Joint Research Centre, Environment Institute, Ispra, Italy.
- Nakazato T., Taniguchi T., Tao H., Tominaga M., Miyazaki A., 2000: Ion-exclusion chromatography combined with ICP-MS and hybride generation-ICP-MS for the determination of arsenic species in biological matrices. J. Anal. Atom. Spectrom., 15, 1546–1552.
- Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., 2000: Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- **Neal C., Robson A.J., 2000:** A summary of river water quality data collected within the Land Ocean Interaction Study: core data for eastern UK rivers draining to the North Sea. Sci. Total Environ., 251/252, 585–665.
- Ni M.Z., Rao Z., Li M., 1996: Minimalization of phosphate interference in the direct determination of arsenic in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. Acta, 334, 177–182.
- Ni M.Z., Zhang D.Q., 1996: Infuence of sample deposition and coating with Zr and Pd on the atomization kinetics of germanium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta, Part B 50, 1779–1786.
- Nickson R.T., McArthur J.M., Ravenscroft P., Burgess W.G., Ahmed K.M., 2000: Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. Appl. Geochem., 15, 403–413.
- Niedzielski P., 2003: Kierunki badań i możliwości analityczne w technice generowania wodorków dla oznaczeń arsenu, antymonu i selenu. Wiadomości Chemiczne, 57, 1164–1180.
- Niedzielski P., Barałkiewicz D., Siepak J., 1996: Absorpcyjna spektrometria atomowa jako metoda oznaczania śladowych ilości metali w środowisku. Ekologia i Technika, 3, 27–31.
- Niedzielski P., Siepak J., 1998: Oznaczenia specjacyjne arsenu, antymonu i selenu w wodach. W: Siepak J. (red.). Analiza specjacyjna metali. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 47–66.
- **Niedzielski P., Siepak J., 2001:** Speciation analysis of arsenic, antimony and selenium in city area surface waters. Chemical & Environmental Research, 10, 1–2, 117–129.
- Niedzielski P., Siepak J., Kowalczuk Z., 1999a: Speciation Analysis of Arsenic, Antimony and Selenium in the Surface Waters of Poznań. Pol. J. Environ. Stud., 8(3), 183–187.
- Niedzielski P., Siepak J., Kowalczuk Z., 1999b: Speciation Analysis of Arsenic, Antimony and Selenium in the Waters of Lakes Subjected to Various Levels of Anthropopressure. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 4, 1–9.
- Niedzielski P., Siepak J., Pełechaty M., Burchardt L., 2000a: Zawartość arsenu, antymonu i selenu w wodach jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego. Morena, 7, 69–78.
- Niedzielski P., Siepak J., Siepak M., 2001a: Total Content of Arsenic, Antimony and Selenium in Groundwater Samples from Western Poland. Pol. J. Environ. Stud., 5, 347–350.
- Niedzielski P., Siepak J., Siepak M., Kraska M., 2002a: Occurrence of Arsenic, Antimony and Selenium in Surface Waters of Drawieński National Park. Pol. J. Environ. Stud., 11(1), 41–45.

- **Niedzielski P., Siepak M., 2003c:** Determination of Sb(III) and Sb(V) in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ trapping in a graphite tube. Anal. Lett., 36(5), 971–986.
- Niedzielski P., Siepak M., 2003d: Analytical methods in determination of arsenic, antimony and selenium in environmental samples. Pol. J. Environ. Stud., 12(6), 653–667.
- Niedzielski P., Siepak M., 2005: Speciation analysis of inorganic form of arsenic in ground water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ trapping in graphite tube. Cent. Eur. J .Chem., 3(1), 82–94.
- Niedzielski P., Siepak M., Dudzińska-Huczuk B., 2003b: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry with in-situ Trapping in Graphite Tube in Determination of Se (IV) and Se (VI) in Baltic Sea Water Samples. Cent. Eur. J. Chem., 3, 314–324.
- Niedzielski P., Siepak M., Grabowski K., 2002b: Microtrace contents of arsenic, antimony and selenium in surface waters of Pszczewski Landscape Park as a region potentially free from anthropogenic pressure. Pol. J. Environ. Stud., 11(5), 547–553.
- Niedzielski P., Siepak M., Grabowski K., 2003a: Microtrace level speciation of arsenic, antimony and selenium in lake waters of the Pszczewski Landscape Park, Poland. Pol. J. Environ. Stud., 12 (2), 213–219.
- **Niedzielski P., Siepak M., Nowotny K., 2004:** Hydride generation atomic absorption spectrometry as a detector in high performance liquid chromatography hyphenated analytical system for As(III) and As(V) determination. Cent. Eur. J .Chem., 1, 82–90.
- Niedzielski P., Siepak M., Przybyłek J., Siepak J., 2002c: Arsen, antymon i selen w wodach miasta Poznania – mikrozanieczyszczenia czy mikroskładniki?. Wydawnictwo Betagraf, Poznań.
- Niedzielski P., Siepak M., Przybyłek J., Siepak J., 2002h: Atomic absorption spectrometry in determination of arsenic, antimony and selenium in environmental samples. Pol. J. Environ. Stud., 11(5), 457–466.
- Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., 2000b: Występowanie i zawartości arsenu, antymonu i selenu w wodach i innych elementach środowiska naturalnego. Rocznik Ochrony Środowiska, 2, 317–340.
- Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., 2001b: Absorpcyjna spektrometria atomowa z generowaniem wodorków jako metoda analityczna w badaniu środowiska przyrodniczego. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 2–3, 197–206.
- Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., 2002d: Absorpcyjna spektrometria atomowa z generowaniem wodorków i zatężaniem in-situ w kuwecie grafitowej. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 10, 1167–1175.
- Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., 2002e: Comparison of modifiers for determination of arsenic, antimony and selenium by absorption atomic spectrometry with atomization in a graphite tube or hydride generation and in-situ preconcentration in a graphite tube. Microchem. J., 72, 137–145.
- Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., 2002f: Analytical conditions for determination of arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectrometry with generation of hydrides. Chem. Anal. Warsaw, 47, 807–822.
- Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., Przybyłek J., 2002g: Determination of different forms of arsenic antimony and selenium in water samples using hydride generation. Pol. J. Environ. Stud., 11(3), 219–224.
- Nielsen S., Hansen E.H., 1997: Determination of As(III) As(V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As (V) by KI. Anal. Chem. Acta, 343, 5–17.
- Nielsen S., Sloth J.J., Hansen E.H., 1996: Determination of ultra-trace amounts of arsenic(III) by flow-injection hydride generation atomic absorption spectrometry with

on-line preconcentration by coprecipitation with lanthanum hydroxide or hafnium hydroxide. Talanta, 43, 867–880.

- Nowak J., 2001: Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50 000. Arkusz Śrem (544). PIG, Warszawa.
- Nriagub J., Haack S., 2002: Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan Myoung-Jin Kima. Environ. Pollut., 120, 379–390.
- Ochsenkühn-Petropoulou M., Michalke B., Kavouras D., Schramel P., 2003: Selenium speciation analysis in a sediment using strong anion exchange and reversed phase chromatography coupled with inductively coupled plasma-mass spectrometry. Anal. Chim. Acta, 478, 219–227.
- **Olejnik W., 1995:** Zmienność średniego odpływu gruntowego Warty w profilu Poznań w latach 1822–1989. W: Wody powierzchniowe Poznania. Problemy wodne obszarów miejskich. Wyd. Sorus, Poznań.
- **Olivas R.M., Donard O.F.X., 1998:** Microwave assisted reduction of SeVI to SeIV and determination by HG/FI-ICP/MS for inorganic selenium speciation. Talanta, 45, 1023–1029.
- Olivas R.O., Donard O.F.X., Camara C., Quevauviller P., 1994: Analytical techniques applied to the speciation of selenium in environmental matrices. Anal. Chim. Acta, 286, 357–370.
- **Orłowski W., 1999:** Techniczna charakterystyka zbiornika retencyjnego Jeziorsko na Warcie. W: Materiały konferencyjne. Eksploatacja i oddziaływanie dużych zbiorników nizinnych na przykładzie zbiornika wodnego Jeziorsko. Uniejów, 7–17.
- **Ornemark U., Olin A., 1994:** Preconcentration and separation of inorganic selenium on Dowex 1X8 prior to hydride generation-atomic absorption spectrometry. Talanta, 41, 67–74.
- **Pedersen G.A., Larsen E.H., 1997:** Speciation of four selenium compounds using high performance liquid chromatography with on-line detection by inductively coupled plasma mass spectrometry or flame atomic absorption spectrometry. Fresenius J. Anal. Chem., 358, 591–598.
- Pełechaty M., Pełechata A., Niedzielski P., Siepak M., Sobczyński T., 2004: Analysis of the spatial and seasonal variability of inorganic species of arsenic, antimony and selenium in a shallow Lake subjected to moderate anthropopressure. Pol. J. Environ. Stud., 13, 185–190.
- Perez-Corona T., Madrid Y., Camara C., 1997: Evaluation of selective uptake of selenium (Se(IV) and Se(VI)) and antimony (Sb(III) and Sb(V)) species by bakers yeast cells (Saccharomyces cerevisiae). Anal. Chim. Acta, 345, 249–255.
- Pettersson J., Olin A., 1991: The rate of reduction of selenium(VI) to selenium(IV) in hydrochloric acid. Talanta, 38, 413–417.
- Pettine M., Camusso M., Martinotti W., 1992: Dissolved and particulate transport of arsenic and chromium in the Po River. Italy. Sci. Total Environ., 119, 253–280.
- **Pinta M., 1977:** Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowanie w analizie chemicznej. PWN, Warszawa.
- Piwocki M., 1992: Geologia trzeciorzędowych złóż węgla brunatnego w rowach tektonicznych Wielkopolski. Materiały konferencyjne, 62 Zjazdu PTG, Poznań, 19–23.
- **Postupolski A., Golimowski J., 1991:** Trace Determination of Antimony and Bismuth in Snow and Water Samples by Stripping Voltammetry. Electroanal., *3*, 793–797.
- **Przedwojski B., 1993:** Charakterystyka hydrologiczna i hydrauliczna Warty. W: Skoczylas J. (red.). Problemy ujmowania i ochrony wód podziemnych. Poznań, 36–49.
- **Przedwojski B., 1994:** Aktualizacja hydrologii i hydrauliki rzeki Warty (Śrem-Poznań). W: Program rozwoju wodociągów aglomeracji poznańskiej. AQUA Poznań, Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM (maszynopis).

- **Przedwojski B., 1998:** Morfologia rzeki Warty i prognozowanie procesów rzecznych. Wyd. Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań.
- Przybyłek J., 1994: Dokumentacja hydrogeologiczna w zakresie bilansu wód podziemnych piętra czwartorzędowego i podstaw gospodarki wodnej w strefie zasobowej ujęcia mosińskiego dla miasta Poznania. Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód, UAM, Poznań (maszynopis).
- Przybyłek J., 1995a: Hydrogeologiczne podstawy systemu zaopatrzenia w wodę aglomeracji Poznania. W: Współczesne problemy hydrogeologii. T. VII, cz. 2. Kraków–Krynica, 405–415.
- Przybyłek J., 1995b: Eksploatacja i zagrożenie ujęcia wody w poznańskiej Dębinie. W: Kaniecki A., Rotnicka J. (red.). Materiały Konferencji Naukowej "Wody powierzchniowe Poznania". UAM, Sorus, Poznań, 472–487.
- Przybyłek J., 1996: Projekt monitoringu wód podziemnych na obszarze doliny rzeki Warty w granicach oddziaływania Zakładów Chemicznych Luboń S.A. Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM (maszynopis).
- Przybyłek J., 1997: Hydrogeologiczna ocena sprawności infiltracyjnego ujęcia wody "Dębina" w Poznaniu przed kolizją z projektowaną autostradą A2. W: Górski J., Liszkowska E. (red.). Współczesne problemy hydrogeologii. T. VIII, 95–102, Poznań–Wrocław.
- Przybyłek J., 2004: Ujęcie wody Dębina. Kronika miasta Poznania. Dębiec, Poznań, 379–396.
- Przybyłek J., Górski J., 1995: Dokumentacja hydrogeologiczna infiltracyjnego ujęcia wody dla miasta Poznania. Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM (maszynopis).
- Przybyłek J., Kostecki M., 1994: Badania modelowe infiltracyjnego ujęcia wody dla miasta Poznania w Dębinie. Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM, AQUA, Poznań (maszynopis).
- Przybyłek J., Kostecki M., 1998: Sprawozdanie z hydrogeologicznych badań modelowych komunalnego ujęcia wód podziemnych z utworów czwartorzędowych w Śremie (wycinek Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej). Archiwum Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód UAM, Poznań (maszynopis).
- Przybyłek J., Wojewoda J., 1996: Zmiany pierwotnych cech osadów wodonośnych w dolinie Warty oraz objawy spadku ich przepuszczalności w strefie ujęcia wody dla miasta Poznania w Dębinie. W: Zaopatrzenie w wodę miasta i wsi. Poznań, 129–145.
- **Pyrzyńska K., 1996:** Speciation analysis of some organic selenium compounds. A review. Analyst, 121(08), 77–83.
- Pyrzyńska K., 1998a: Speciation analysis of selenium. IV International Symposium, Warsaw.
- Pyrzyńska K., 1998b: Specjacja selenu w wodach naturalnych. W: Siepak J. (red.). Analiza specjacyjna metali. Wyd. UAM, Poznań, 29–37.
- Rasul S.B., Munir A.K.M., Hossain Z.A., Khan A.H., Alauddin M., Hussam A., 2002: Electrochemical measurement and speciation of inorganic arsenic in groundwater of Bangladesh. Talanta 58, 33–43.
- Romero L., Alonso H., Campano P., Fanfani L., Cidu R., Dadea C., Keegan T., Thornton I., Farago M., 2003: Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). Appl. Geochem., 18, 1399–1416.
- Rondon C., Burguera J.L., Brunetto M.R., Gallignani M., Petit de Pena Y., Burguera M., 1995: Selective determination of antimony(V) in liver tissue by microwave-assisted mineralization and hydride generation atomic absorption spectrometry. Fresenius J. Anal. Chem., 353, 133–136.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia mo-

nitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz. U. nr 32, poz. 283 i 284).

- **Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r.** w sprawie wymogów dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 02.203.1718).
- Rüde T.R., Puchelt H., 1994: Development of an automated technique for the speciation of arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry (FI-HG-AAS). Fresenius J. Anal. Chem., 350, 44–48.
- Saraswati R., Vetter T.W., Watters R.L., 1995: Comparison of reflux and microwave oven digestion for the determination of arsenic and selenium in sludge reference material using flow injection hydride generation and atomic absorption spectrometry. Analyst, 120(1), 95–99.
- Schaumlöffel D., Neidhart B., 1996: A FIA-system for As(III)/As(V)-determination with electrochemical hydride generation and AAS-detection. Fresenius J. Anal. Chem., 354, 866–869.
- Semenova N.V., Leal L.O., Forteza R., Cerdà V., 2002: Multisyringe flow-injection system for total inorganic arsenic determination by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. Anal. Chim. Acta, 455, 277–285.
- Seńczuk W., 1999: Toksykologia. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
- Siepak J. (red.), 1992: Fizyczno-chemiczna analiza wód i gruntów. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań.
- Siepak J., 1996: Analiza specjacyjna żelaza i chromu w wodach z wykorzystaniem sprzętu do analiz polowych. W: Ochrona środowiska i ocena jakości wód. Materiały Szkoły Letniej, Radom, 125–132.
- Siepak M., 2004: Arsen, antymon i selen w wodach podziemnych doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem. Praca doktorska. UAM, Poznań.
- Siepak M., 2000: Optymalizacja oznaczania form specjacyjnych arsenu, antymonu i selenu w próbkach wód. Praca magisterska. UAM, Poznań.
- Siepak M., Niedzielski P., 2003: Analiza specjacyjna arsenu w śledzeniu migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych. Laboratoria Aparatura Badania, 6, 24–27.
- Siepak M., Niedzielski P., Bierła K., 2004a: Determination of inorganic speciation forms of arsenic, antimony and selenium in water from grate ashes dump ground area as an element of hydrogeochemical monitoring of pollution spreading. Pol. J. Environ. Stud., 13(6), 709–713.
- Siepak M., Niedzielski P., Mączka M., Przybyłek J., Kubiński A., 2003c: Analiza specjacyjna arsenu, antymonu i selenu w próbkach wód podziemnych z obszaru poddanego presji antropogenicznej jako element monitoringu środowiska hydrogeochemicznego. Ekologia i Technika, 3, 24–31.
- Siepak M., Niedzielski P., Przybyłek J., 2002: Rozprzestrzenianie się mikrozanieczyszczeń w wodach podziemnych. W: Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, 48–54.
- Siepak M., Niedzielski P., Przybyłek J., 2003a: Badania rozprzestrzeniania się mikropierwiastków w wodach podziemnych z wykorzystaniem analizy specjacyjnej. W: Współczesne Problemy Hydrogeologii. T. XI, cz. 2, 305–313, Gdańsk.
- Siepak M., Niedzielski P., Przybyłek J., 2004b: Analiza specjacyjna mikrośladowych zawartości arsenu, antymonu i selenu w badaniach przepływu wód podziemnych doliny rzeki Warty. XIII Poznańskie Konwersatorium Analityczne, 112.
- Siepak M., Niedzielski P., Przybyłek J., Siepak J., 2003b: Technika łączona HPLC-HGAAS w oznaczeniach specjacyjnych arsenu w próbkach wód podziemnych. XII Poznańskie Konwersatorium Analityczne,138.

- Siepak M., Niedzielski P., Siepak J., 2001a: Absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w piecu grafitowym jako metoda analityczna wykorzystywana do oznaczania próbek środowiskowych. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 5, 427–445.
- Siepak M., Niedzielski P., Siepak J., Przybyłek J., Burzyński M., 2001b: Badania śladowych ilości arsenu, antymonu i selenu w wodach podziemnych. IX Konferencja Geologiczna. Przeglad Geologiczny 10/2, Warszawa, 1011.
- Siepak M., Przybyłek J., Niedzielski P., 2004c: Wykorzystanie analizy specjacyjnej mikrośladowych zawartości metaloidów w badaniach przepływu wód podziemnych na obszarze infiltracyjnego ujęcia "Dębina" w Poznaniu. Ekologia i Technika, 1, 22–31.
- Skolasińska K., 2000: Przeobrażenia osadów doliny rzecznej w warunkach infiltracji wód powierzchniowych. Praca doktorska, UAM, Poznań.
- Slejkovec Z., Elteren J.T., Byrne A.R., 1999: Determination of arsenic compounds in reference materials by HPLC-(UV)-HG-AFS. Talanta, 49, 619–627.
- **Smedley P.L., Edmunds W.M., 2002:** Redox Patterns and Trace-Element Behvior in the East Midlands Triassic Sandstone Aquifer. U.K. Ground Water, 40(1), 44–58.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem., 17, 517–568.
- Smichowski P., Madrid Y., Camara C., 1998: Analytical methods for antimony speciation in waters at trace and ultratrace levels. A review. Fresenius J. Anal. Chem., 360, 623–629.
- Sobesto J., Stover T., 1998: Arsenic removal from potable water by means of flocculation filtrantion. International conference "Municipal and rural water suply and water quality", Poznań.
- Soczyńska U. (red), 1997: Hydrologia dynamiczna. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Sorensen E.M.B., 1991: Metal poisoning in fish. CRC Press.
- Sracek O., Bhattacharya P., Jacks G., Gustafsson J.P., Brömssen M., 2004: Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. Appl. Geochem., 19, 169–180.
- Stankowski W., 1981: Rozwój środowiska fizycznogeograficznego Polski. PWN, Warszawa.
- Stüben D., Berner Z., Chandrasekharam D., Karmakar J., 2003: Arsenic enrichment in groundwater of West Bengal, India: geochemical evidence for mobilization of As under reducing conditions. Appl. Geochem., 18, 1417–1434.
- Stummeyer J., Harazim B., Wippermann T., 1996: Speciation of arsenic in water samples by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic absorption spectrometry at trace levels using a post-column reaction system. Fresenius J. Anal. Chem., 354, 344–351.
- Sun Y.C., Yang J.Y., Lin Y.F., Yang M.H., 1993: Determination of antimony(III,V) in natural waters by coprecipitation and neutron activation analysis. Anal. Chim. Acta, 276, 33–37.
- Suner M.A., Devesa V., Rivas I., Velez D., Montoro R., 2000: Speciation of cationic arsenic species in seafood by coupling liquid chromatography with hydride generation atomic fluorescence detetion. J. Anal. Atom. Spectrom., 15, 1501–1507.
- Szefer P., Glasby G.P., Stüben D., Kusak A., Geldon J., Berner Z., Neumann T., Warzocha J., 1999: Distribution of selected heavy metals and rave earth elements in surfical sediments from the Polish sector of the Vistula Lagoon. Chemosphere, 39, 2785–2798.
- Szkiłądź H. (red.), 1980: Słownik wyrazów obcych. PWN, Warszawa.
- Szpunar-Łobińska J., Witte C., Łobiński R., Adams F.C., 1995: Separation techniques in speciation analysis for organometallic species. Fresenius J. Anal. Chem., 351, 351–377.

- Taniguchi T., Tao H., Tominanaga M., Miyazaki A., 1999: Sensitive determination of three arsenic species in water by ion exclusion chromatography-hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., 14, 651–655.
- Taylor A., Branch S., Halls D., Patriarca M., White M., 2002: Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages. J. Anal. Atom. Spectrom., 17, 414–455.
- Thompson M., Pahlavanpour B., Thorne L.T., 1981: The simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in waters by an inductively co-upled plasma/ volatile hydride method. Water Res., 15, 407.
- Tomaszewski E., 1967: Geomorfologia i geneza doliny Obry. UAM, Geografia, 3.
- **Tsalev D.L., Sperling M., Welz B., 2000a:** Flow-injection hydride generation atomic absorption spectrometric study of thy automated on-line pre-reduction of arsente, methylarsonate and dimethylarsinate and high-performqance liquid chromatographic separation of their L-cysteine complexes. Talanta, 51, 1059–1068.
- Tsalev D.L., Sperling M., Welz B., 2000b: On-line UV-photooxidation with peroxodisulfate for automated flow injection and for high-performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic absorption spectrometry. Spectrochem. Acta Part B, 55, 339–353.
- Ullrich S.M., Ramsey M.H., Helios-Rybicka E., 1999: Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia Poland. Appl. Geochem., 14, 187–196.
- Veber M., Cujes K., Gomiscek S., 1994: Determination of selenium and arsenic in mineral waters with hydride generation atomic absorption spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., 9(3), 285–290.
- Velez D., Ybanez N., Montoro R., 1997: Determination of Arsenobetaine in Manufactured Seafood Products by Liquid Chromatography, Microwave-assisted Oxidation and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., 12, 91–96.
- Vijan P.N., Leung D., 1980: Reduction of chemical interference and speciation studies in the hydride generation-atomic absorption method for selenium. Anal. Chim. Acta, 120, 141–146.
- Villa-Lojo M.C., Alonso-Rodriguez E., Lopez-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez D., 2002: Coupled high pereformance liquid chromatography-microwave digestion-hydride generation-atomic absorption spectrometry for inorganic and organic arsenic speciation in fish tissue. Talanta, 57, 741–750.
- Viraraghavan T., Subramanian K.S., Aruldos J.A., 1999: Arsenic in drinking water problems and solutions. Wat. Sci. Tech., 40(2), 69–76.
- Wałcerz M., Garboś S., Bulska E., Hulanicki A., 1994: Continuous flow hydride generation for the preconcentration and determination of arsenic and antimony by GFAAS. Fresenius J. Anal. Chem., 350, 662–666.
- Water quality Determination of arsenic Atomic absorption spectrometric method (hydride technique). ISO 11969, 1994.
- Water quality Determination of arsenic Atomic absorption spectrometric method (hydride technique). PN-ISO 11969, 1996.
- Water quality Determination of selenium Atomic absorption spectrometric method (hydride technique). ISO 9965, 1993.
- Welte B., Bles N., Montiel A., 1983: Badania nad różnymi metodami specjacji metali ciężkich w osadach dennych. II. Zastosowania. Environ. Technol. Lett., 4, 223–238.

- Welz B., He Y., Sperling M., 1993: Flow injection on-line acid digestion and pre-reduction of arsenic for hydride generation atomic absorption spectrometry-a feasibility study. Talanta, 40(12), 1917–1926.
- Welz B., Sperling M., 1999: Atomic Absorption Spectrometry. WILEY-VCH.
- Welz B., Sucmanova M., 1993: L-cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. Part 1. Analyst, 118(11), 1417–1423.
- Widerlund A., Ingri J., 1995: Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, northern Sweden. Chem. Geol., 125, 185–196.
- Witczak S., Adamczyk A., 1994: Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. T. I. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- Woś A., 1994: Klimat Niziny Wielkopolskiej. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań.
- Yan X.P., Yin X.B., He X.W., Jiang Y., 2002: Flow Injection On-Line Sorption Preconcentration, Coupled with Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry for Determination of (Ultra)trace Amounts of Arsenic(III) and Arsenic(V) in Natural Water Samples. Anal. Chem., 74, 2162–2166.
- Ybańez N., Cervera M.L., Montoro R., 1992: Determination of arsenic in dry ashed seafood products by hydride generation atomic absorption spectrometry and a critical comparative study with platform furnace Zeeman-effect atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Anal. Chim. Acta, 258, 61–71.
- Yin X., Hoffman E., Ludke C., 1996: Differential determination of arsenic (III) and total arsenic with L-cysteine as prereductant using a flow injection non-dispersive atomic absorption device. Fresenius J. Anal. Chem., 355, 324–326.
- Zenker A., 2001: Wpływ czynników klimatycznych, hydrologicznych i eksploatacji ujęć na dynamikę wód podziemnych w rejonie basenu mosińskiego. Praca magisterska. UAM, Poznań.
- Zerbe J., 2003: Jakość opadów atmosferycznych, wód podziemnych, gleb i osadów kolmatacyjnych w obrębie strefy ochronnej ujęcia wodociągowego Dębina – STAN ZEROWY monitoringu autostradowego. Przedsiębiorstwo Usługowe EKO Biosfera na zlecenie Generalnej Dyrekcji Dróg Krajowych i Autostrad, Oddział w Poznaniu, Poznań.
- Zerbe J., Sobczyński T., Siepak J., 1995: Metale ciężkie w osadach dennych, ich specjacja na drodze ekstrakcji sekwencyjnej. Ekologia i Technika, 3, 7–12.

Aneks

- **Tabela 24.** Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód rzeki Warty i kanału ochronnego w Krajkowie (numeracja stanowisk badawczych zgodna z rys. 20)
- **Table 24.** Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground water samples collected from the Warta River and the protection canal in Krajkowo (numbers of the investigation sites in accordance with Fig. 20)

Numer stanowiska	As(III) [ng/mL]	RSD [%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
							Luty	2002							
7	0,19	6,7	0,17	0,36	5,1	0,20	7,8	0,04	0,24	6,1	0,23	7,7	0,03	0,26	6,3
						Kv	wiecie	eń 2002	2						
1	0,29	3,6	0,35	0,64	1,9	0,30	5,5	0,27	0,57	3,2	0,23	6,6	0,09	0,32	6,2
2	0,27	3,8	0,41	0,68	1,9	0,30	5,8	0,08	0,38	5,2	0,11	10,2	0,19	0,30	6,2
3	0,31	3,8	0,30	0,61	1,5	0,42	3,9	0,10	0,52	3,6	0,19	9,8	0,10	0,29	6,9
5	0,33	2,9	0,37	0,70	2,1	0,35	5,4	0,07	0,42	4,2	0,23	7,0	0,06	0,29	6,8
6	0,30	3,5	0,40	0,70	2,2	0,29	6,0	0,18	0,47	4,5	0,24	6,5	0,09	0,33	6,0
7	0,28	3,8	0,37	0,65	2,0	0,30	5,7	0,25	0,55	3,1	0,06	11,2	0,20	0,26	7,2
						Paź	dzier	nik 200)2						
1	0,53	3,0	0,24	0,77	1,8	0,20	6,2	0,17	0,37	5,4	0,30	6,2	0,07	0,37	6,0
2	0,30	4,3	0,22	0,52	2,8	0,20	6,0	0,14	0,34	5,3	0,25	7,5	0,10	0,35	6,1
3	0,30	5,0	0,13	0,43	4,1	0,33	5,5	0,09	0,42	4,1	0,30	6,4	0,07	0,37	6,7
4	0,34	4,8	0,24	0,57	3,2	0,29	5,6	0,09	0,38	5,7	0,25	7,8	0,16	0,41	5,1
6	0,40	3,5	0,10	0,50	3,0	0,30	5,7	0,11	0,41	4,5	0,30	6,0	0,08	0,38	5,8
7	0,41	4,3	0,09	0,50	3,4	0,35	5,8	0,10	0,45	4,0	0,31	5,5	0,06	0,37	5,9
8	0,26	3,9	0,40	0,66	2,5	0,15	7,0	0,16	0,31	5,2	0,15	9,9	0,14	0,29	6,8
9	0,23	11,5	0,45	0,68	4,9	0,10	16,4	0,18	0,28	9,9	0,12	15,6	0,13	0,25	10,2
						Li	istopa	d 2002	2						
1	0,21	6,5	0,46	0,67	2,8	0,22	7,9	0,16	0,38	4,5	0,25	7,9	0,12	0,37	5,5
2	0,18	7,8	0,35	0,53	2,9	0,20	6,4	0,10	0,30	6,0	0,17	9,5	0,14	0,31	4,1
4	0,24	5,5	0,40	0,64	2,5	0,17	9,6	0,19	0,36	4,0	0,21	8,5	0,06	0,27	8,1
5	0,18	5,5	0,37	0,55	1,8	0,19	9,2	0,24	0,43	3,8	0,18	9,2	0,13	0,31	4,8
6	0,19	4,5	0,40	0,59	1,8	0,24	6,1	0,14	0,38	4,9	0,12	12,7	0,20	0,32	5,0

Aneks

					N	Aarze	c 2003						
1	0,20	7,8	0,10 0,30	3,3	0,34	5,3	0,27	0,61	5,1	0,30	4,7	0,17 0,47	3,9
2	0,13	8,4	0,19 0,32	3,6	0,16	10,1	<0,04	0,16	9,4	0,30	8,5	<0,03 0,30	4,5
5	0,26	7,3	<0,04 0,26	6,1	0,28	6,3	0,23	0,51	5,8	0,28	6,9	0,07 0,35	5,6
6	0,14	8,8	0,13 0,27	4,1	0,17	9,4	0,24	0,41	5,7	0,30	5,7	0,03 0,33	5,5
					K	wieci	eń 200	3					
1	0,16	7,2	0,12 0,28	5,1	0,14	11,6	<0,04	0,14	10,0	0,32	6,9	0,03 0,35	5,5
2	0,14	8,9	0,16 0,30	3,5	0,22	7,2	<0,04	0,22	7,0	0,33	6,3	<0,03 0,33	3,1
5	0,15	8,5	0,12 0,27	6,3	0,19	10,0	<0,04	0,19	8,3	0,33	6,9	<0,03 0,33	5,3
6	0,15	8,9	0,13 0,28	4,5	0,19	10,3	<0,04	0,19	8,1	0,36	4,8	0,10 0,46	3,6
10	0,20	6,0	0,04 0,24	5,2	0,23	5,7	0,22	0,45	4,7	0,32	5,4	0,19 0,51	4,8
						Maj	2003						
1	0,23	5,9	0,52 0,75	4,0	0,35	5,9	0,37	0,72	4,3	0,18	8,0	0,05 0,23	7,0
2	0,30	5,3	0,61 0,91	3,1	0,31	5,6	0,19	0,50	5,2	0,27	6,1	0,06 0,33	4,7
5	0,23	6,3	0,86 1,09	2,6	0,24	7,4	0,34	0,58	3,6	0,17	9,4	0,11 0,28	7,0
6	0,24	6,0	0,50 0,74	4,0	0,25	7,0	0,54	0,79	4,6	0,17	9,9	0,06 0,23	8,5
					C	zerwi	ec 2003	3					
1	0,31	4,9	0,55 0,86	2,0	0,26	5,2	0,46	0,72	3,7	0,18	9,0	0,11 0,29	5,4
2	0,30	5,2	0,60 0,90	2,6	0,23	7,5	0,25	0,48	5,6	0,26	7,8	0,09 0,35	4,8
3	0,40	3,9	0,69 1,09	1,9	0,17	9,0	0,31	0,48	5,6	0,19	9,0	0,20 0,39	4,2
4	0,42	3,5	0,64 1,06	1,8	0,13	9,5	0,27	0,40	5,8	0,19	8,7	0,20 0,39	4,5
5	0,26	5,0	0,63 0,89	2,5	0,22	7,2	0,36	0,58	4,0	0,18	8,5	0,10 0,28	6,0
6	0,24	5,5	0,55 0,79	3,1	0,20	7,8	0,18	0,38	6,2	0,20	7,9	0,08 0,28	5,5
8	0,30	5,2	0,55 0,85	2,1	0,36	5,8	0,46	0,82	3,2	0,20	7,8	0,19 0,39	4,1
9	0,41	8,5	0,44 0,85	7,4	0,31	4,0	0,39	0,70	5,5	0,17	8,1	0,16 0,33	6,1
]	Lipie	2003 :						
1	0,46	4,1	0,50 0,96	3,2	0,28	7,6	0,15	0,43	5,9	0,22	7,1	0,19 0,41	5,9
2	0,43	3,8	0,68 1,11	2,5	0,30	7,3	<0,04	0,30	7,5	0,20	9,3	0,33 0,53	4,7
5	0,46	3,4	0,61 1,07	3,1	0,25	7,8	0,21	0,46	5,4	0,22	9,7	0,14 0,36	6,8
6	0,41	3,7	0,90 1,31	2,2	0,33	6,9	<0,04	0,33	6,5	0,19	10,1	0,29 0,48	5,1
					S	ierpie	eń 2003	5					
1	0,80	2,1	0,92 1,72	2,3	0,31	6,4	<0,04	0,31	8,6	0,57	7,1	0,20 0,77	3,3
2	0,61	3,1	1,17 1,78	1,9	0,31	6,5	<0,04	0,31	7,9	0,24	9,9	0,98 1,22	2,8
5	0,65	3,1	1,24 1,89	1,4	0,29	5,8	0,06	0,35	7,3	0,29	8,1	0,42 0,71	3,1
6	0,52	3,5	1,25 1,77	1,2	0,24	7,1	0,10	0,34	8,0	0,33	6,9	0,19 0,52	4,3
					W	rzesi	eń 200	3					
1	0,21	5,2	0,60 0,81	3,2	0,62	4,1	0,92	1,54	2,8	0,15	10,0	0,28 0,43	4,2
2	0,27	5,9	0,27 0,54	3,6	0,09	9,7	0,09	0,18	10,8	0,17	8,9	0,09 0,26	5,4
5	0,18	7,4	0,61 0,79	3,5	0,11	10,9	0,13	0,24	6,5	0,14	9,8	0,27 0,41	4,6
6	0,24	6,0	0,30 0,54	3,8	0,32	5,2	0,07	0,39	8,2	0,17	8,8	0,11 0,28	5,1

						A	neks					157
					Paź	dzier	nik 2003					
1	0,52	3,1	0,56 1	,08 1,9	0,28	6,9	0,07 0,35	4,9	0,21	8,2	0,21 0,42	5,0
2	0,28	4,5	0,97 1	,25 1,9	0,09	10,8	0,10 0,19	9,6	0,26	8,3	0,03 0,29	6,8
5	0,23	5,1	1,06 1	,29 1,4	0,25	7,5	0,14 0,39	7,8	0,18	9,7	0,17 0,35	5,7
6	0,25	5,5	0,90 1	,15 2,2	0,28	9,3	0,12 0,40	5,9	0,20	8,8	0,17 0,37	5,8
					L	istopa	id 2003					
1	1,45	2,9	0,17 1	,62 1,8	0,04	14,3	0,18 0,22	7,7	0,40	5,7	<0,03 0,40	5,6
2	0,57	4,1	0,99 1	,56 1,5	0,05	13,9	0,43 0,48	5,8	0,15	11,3	0,38 0,53	3,3
5	0,45	5,1	0,91 1	,36 3,2	<0,04	-	0,48 0,48	5,3	0,16	9,8	0,20 0,36	5,4
6	0,58	3,2	1,03 1	,61 2,2	<0,04	-	0,46 0,46	5,9	0,16	9,8	0,29 0,45	4,7

- Tabela 25. Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód powierzchniowych ze stawów infiltracyjnych i starorzeczy ujęcia "Dębina" w Poznaniu oraz dla porównania z rzeki Warty (numeracja stanowisk badawczych zgodna z rys. 26 i 30)
- Table 25. Total As, Sb and Se contents and the concentrations of their inorganic speciation forms in the surface water samples collected from the infiltration ponds, the ox-bows of the "Dębina" bank recharged wellfield in Poznań and from the Warta River (numbers of the investigation sites consistent with the Fig. 26 and Fig. 30)

Numer stanowiska	As(III) [ng/mL]	RSD [%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
						Lis	topad	2002							
Warta*	0,24	5,5	0,40	0,64	2,5	0,17	9,6	0,19	0,36	4,0	0,21	8,5	0,06	0,27	8,1
11	0,27	8,2	0,26	0,53	5,5	0,07	9,4	0,21	0,28	8,5	0,11	8,3	0,11	0,22	7,5
13	0,26	7,8	0,25	0,51	4,9	0,05	10,1	0,25	0,30	7,5	0,17	7,8	0,21	0,38	7,1
14	0,37	5,9	0,31	0,68	3,8	0,07	9,5	0,23	0,30	7,8	0,12	8,2	0,17	0,29	8,1
15	0,29	7,9	0,18	0,47	5,7	0,11	8,2	0,33	0,44	5,9	0,15	7,6	0,14	0,29	8,2
16	0,41	5,4	0,46	0,87	4,3	0,12	8,5	0,19	0,31	7,8	0,11	8,1	0,22	0,33	7,9
						Cze	erwiec	2003							
Warta*	0,42	3,5	0,64	1,06	1,8	0,13	9,5	0,27	0,40	5,8	0,19	8,7	0,20	0,39	4,5
11	0,43	5,9	0,57	1,00	2,9	0,09	8,5	0,17	0,26	8,7	0,25	8,1	0,15	0,40	5,4
12	0,54	5,0	0,83	1,31	2,8	0,09	7,8	0,25	0,34	7,9	0,30	7,5	0,14	0,44	6,1
13	0,53	4,1	0,42	0,95	3,1	0,32	8,3	0,41	0,73	3,6	0,34	5,3	0,19	0,55	4,1
14	0,56	3,9	0,75	1,31	2,2	0,37	8,9	0,47	0,84	4,4	0,27	8,1	0,30	0,57	3,8
16	0,38	4,5	0,40	0,78	3,5	0,31	8,1	0,37	0,68	3,5	0,32	7,2	0,21	0,53	4,5

*próbki wody z rzeki Warty – stanowisko badawcze nr 4

*water samples collected from the Warta River - investigation site no. 4

Tabela 26. Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód powierzchniowych ze starorzeczy w Luboniu (numeracja stanowisk badawczych zgodna z rys. 36)

Table 26. Total As, Sb and Se contents and the concentrations of their inorganic speciation forms in the surface water samples collected from the ox-bows in Luboń (numbers of the investigation sites consistent with the Fig. 36)

Numer stanowiska	As(III) [ng/mL]	RSD [%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
						W	/rzesi	eń 2001	1						
17	0,76	2,7	0,35	1,11	2,8	0,10	7,8	0,35	0,45	5,2	0,28	8,5	0,10	0,38	6,3
18	0,93	2,4	0,57	1,10	2,6	0,14	12,8	0,15	0,29	8,9	0,19	13,9	0,11	0,30	7,6
						K	wieci	eń 2002	2						
Warta*	0,33	2,9	0,37	0,70	2,1	0,35	5,4	0,07	0,42	4,2	0,23	7,0	0,06	0,29	6,8
17	0,23	7,8	0,98	1,21	3,0	0,27	9,0	0,21	0,48	8,0	0,23	13,8	0,07	0,30	12,8
18	2,56	1,5	1,35	3,91	1,7	0,45	6,4	0,59	1,04	2,5	0,28	12,9	0,08	0,36	9,2
						S	ierpie	eń 2002							
17	0,83	3,4	0,64	1,47	2,2	0,24	7,2	0,27	0,51	6,5	0,35	8,6	0,06	0,41	7,8
18	0,88	3,6	0,39	1,27	2,3	0,37	4,9	0,22	0,59	6,5	0,33	8,7	0,15	0,48	7,6
						G	rudzi	eń 2002	2						
17**	0,82	3,7	0,34	1,16	2,5	0,51	5,2	1,37	1,88	1,5	0,25	9,2	0,08	0,33	7,7
18**	0,57	4,9	0,20	0,77	4,6	0,27	9,0	1,72	1,99	1,0	0,45	4,8	0,17	0,62	4,9
						K	wieci	eń 2003	3						
Warta*	0,15	8,5	0,12	0,27	6,3	0,19	10,0	<0,04	0,19	8,3	0,33	6,9	<0,03	0,33	5,3
17	0,71	4,4	0,71	1,42	2,7	0,33	7,0	0,77	1,10	3,9	0,33	7,2	0,19	0,52	6,2
18	0,57	4,6	0,99	1,56	2,4	0,36	4,7	0,91	1,27	3,3	0,30	6,6	0,20	0,50	6,4
						C	zerwi	ec 2003	3						
Warta*	0,26	5,0	0,63	0,89	2,5	0,22	7,2	0,36	0,58	4,0	0,18	8,5	0,10	0,28	6,0
17	0,32	6,7	1,70	2,02	2,5	0,54	4,9	1,10	1,64	3,0	0,35	6,9	0,07	0,42	5,4
18	0,89	3,5	1,59	2,48	2,3	1,07	2,9	1,09	2,16	2,4	0,45	5,3	0,07	0,52	5,1
						Pa	ździei	nik 200)3						
Warta*	0,23	5,1	1,06	1,29	1,4	0,25	7,5	0,14	0,39	7,8	0,18	9,7	0,17	0,35	5,7
17	0,60	6,1	0,64	1,24	3,9	0,26	8,2	0,42	0,68	4,7	0,20	7,2	0,08	0,28	7,5
18	0,69	4,2	1,40	2,09	3,0	0,32	5,2	0,45	0,77	6,2	0,29	6,7	0,05	0,34	6,1

*próbki wody z rzeki Warty - stanowisko badawcze nr 4

*water samples collected from the Warta River - investigation site no. 4

**próbki wody pobrane spod tafli lodu

**water samples collected under the ice sheet

- **Tabela 27.** Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód podziemnych infiltracyjnego ujęcia "Dębina" w Poznaniu (listopad 2001, październik 2002)
- Table 27. Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground water samples collected on the artificial recharge wellfield "Dębina" in Poznań (November 2001, October 2002)

Nazwa punktu	Strumień	As(III) [ng/mL]	RSD[%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mlL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
							Listo	pad 2	2001							
			I. Otv	vory b	adawo	czo-o	bserwa	cyjne	monit	oringu a	autost	radov	vego			
A1	L	1,01	2,3	0,46	1,47	2,2	0,30	6,5	0,16	0,46	6,3	0,13	19,8	0,20	0,33	8,3
A2	L	0,70	4,5	0,45	1,15	2,9	0,23	7,6	0,13	0,36	7,2	0,27	6,9	0,19	0,46	7,0
A4	Ι	0,26	8,1	0,19	0,45	5,2	0,15	17,1	0,29	0,44	6,2	0,30	7,4	0,15	0,45	7,3
A6/1	Р	0,56	6,2	0,32	0,88	3,8	0,14	18,6	0,08	0,22	13,3	0,20	17,9	0,15	0,35	8,0
A7	L	0,29	7,6	0,23	0,52	4,8	0,20	12,1	0,18	0,38	15,1	0,27	11,8	0,21	0,48	7,1
A8	L	0,87	3,7	0,45	1,32	2,3	0,23	12,7	0,17	0,40	8,1	0,28	11,9	0,21	0,49	7,7
A9/1	L	0,75	4,0	0,68	1,43	2,1	0,25	15,3	0,18	0,43	6,2	0,29	6,8	0,19	0,48	7,5
A11	L	1,54	1,9	0,75	2,29	1,5	0,28	18,0	0,14	0,42	6,7	0,30	13,9	0,16	0,46	7,7
A13	Р	0,20	14,2	0,09	0,29	8,5	0,07	27,2	0,27	0,34	7,3	0,29	6,8	0,19	0,48	7,4
			II. C	Otwor	y bada	wczc	o-observ	vacyjr	ne moi	nitoring	u osło	onowe	ego			
D3	Ι	0,14	20,2	0,11	0,25	9,1	0,16	17,3	0,28	0,44	6,3	0,20	11,3	0,06	0,26	11,5
D4	Ib	0,26	10,8	0,14	0,40	6,4	0,11	20,0	0,18	0,29	7,9	0,09	24,5	0,12	0,21	11,6
M1	Ib	0,26	10,2	0,14	0,40	6,1	0,06	25,8	0,25	0,31	7,1	0,28	10,8	0,10	0,38	6,8
S 1	Ib	0,64	3,9	0,32	0,96	4,2	0,06	25,7	0,25	0,31	7,3	0,29	7,1	0,15	0,44	6,0
W2	М	0,17	16,5	0,08	0,25	8,7	0,10	20,1	0,18	0,28	7,3	0,27	6,8	0,15	0,42	5,4
W3	L	1,41	1,9	0,90	2,31	1,7	0,24	13,3	0,16	0,40	6,6	0,30	10,1	0,14	0,44	6,8
W5	L	0,75	4,2	0,40	1,15	2,2	0,23	12,3	0,17	0,40	6,2	0,25	12,8	0,18	0,43	6,8
W6A	Р	0,43	4,7	0,33	0,76	4,1	<0,04	_	0,33	0,33	7,1	0,18	12,5	0,14	0,32	6,8
W7	Р	0,31	7,3	0,28	0,59	4,5	<0,04	-	0,38	0,38	6,8	0,28	10,4	0,06	0,34	6,5
W8	Р	0,15	17,9	0,20	0,35	8,2	<0,04	_	0,15	0,15	18,1	0,24	11,8	0,11	0,35	6,7
W9	Р	0,19	13,4	0,17	0,36	7,9	0,21	12,8	0,06	0,27	11,3	0,25	11,2	0,12	0,37	6,4
W10	Р	0,23	13,6	0,13	0,36	8,3	0,09	20,9	0,24	0,33	7,5	0,28	7,6	0,11	0,39	6,4
W11	Р	0,23	13,1	0,12	0,35	7,9	0,07	26,0	0,16	0,23	11,9	0,20	11,7	0,07	0,27	8,9
7/1p	Р	0,20	14,8	0,22	0,42	6,5	0,13	19,3	0,25	0,38	6,8	0,08	25,8	0,06	0,14	19,5
III/1A	Ι	0,11	15,3	0,19	0,30	7,9	0,07	24,5	0,15	0,22	12,7	0,09	23,1	0,05	0,14	18,3

Aneks

							Paździ	ernik	2002	2						
		l	. Otv	vory b	adawo	czo-ol	oserwa	cyjne	monit	oringu au	ıtost	radow	/ego			
A1	L	0,55	4,9	0,37	0,92	3,6	0,21	8,0	0,17	0,38	7,5	0,18	8,8	0,15	0,33	7,2
A2	L	0,60	4,3	0,46	1,06	2,7	0,19	8,2	0,15	0,34	7,6	0,22	8,3	0,22	0,44	6,5
A 3/1	L/I	0,67	3,9	0,40	1,07	2,3	0,21	8,1	0,17	0,38	7,9	0,23	8,1	0,06	0,29	8,0
A4	Ι	0,30	7,2	0,18	0,48	7,7	0,19	8,4	0,18	0,37	7,7	0,29	8,0	0,11	0,40	6,9
A6/1	Р	0,36	7,0	0,24	0,60	4,8	0,18	8,3	0,16	0,34	7,4	0,21	8,4	0,15	0,36	7,6
A7	L	0,41	4,8	0,38	0,79	6,2	0,19	8,1	0,17	0,36	7,6	0,25	8,2	0,10	0,35	7,7
A8	L	0,72	2,8	0,51	1,23	2,6	0,25	7,8	0,19	0,44	6,6	0,22	8,3	0,16	0,38	7,7
A9	L	1,30	2,3	0,31	1,61	2,5	0,29	7,7	0,17	0,46	6,5	0,28	7,9	0,12	0,40	6,6
A9/1	L	0,65	5,9	0,49	1,14	5,4	0,30	7,1	0,17	0,47	6,5	0,19	8,9	0,17	0,36	7,8
A11	L	1,32	2,6	0,93	2,25	1,8	0,28	7,8	0,18	0,46	6,4	0,32	6,6	0,19	0,51	6,0
			II. C	twory	y bada	wczo	-observ	vacyjn	ie mo	nitoringu	osłc	nowe	go			
D2	Ι	0,25	7,7	0,23	0,48	4,1	0,18	7,9	0,13	0,31	7,3	0,20	8,3	0,04	0,24	7,6
D3	Ι	0,21	7,5	0,19	0,40	4,8	0,22	8,3	0,20	0,42	6,8	0,27	7,9	0,06	0,33	7,9
D4	Ib	0,20	7,8	0,17	0,37	6,5	0,16	8,9	0,11	0,27	7,8	0,14	19,9	0,10	0,24	8,0
M1	Ib	0,37	6,5	0,20	0,57	5,2	0,15	15,7	0,25	0,40	6,0	0,39	5,8	0,09	0,48	6,7
S 1	Ib	0,75	2,9	0,55	1,30	2,3	0,10	18,9	0,29	0,39	6,8	0,23	7,6	0,13	0,36	7,9
W2	М	0,13	7,8	0,12	0,25	7,8	0,13	17,4	0,13	0,26	7,3	0,21	7,5	0,06	0,27	8,4
W3	L	1,52	2,5	0,79	2,31	1,5	0,28	7,3	0,17	0,45	6,7	0,23	7,7	0,22	0,45	6,4
W5	L	0,81	4,9	0,67	1,48	2,1	0,32	7,6	0,17	0,49	6,8	0,24	7,5	0,18	0,42	6,3
W6A	Р	0,51	4,7	0,27	0,78	5,0	0,14	15,1	0,16	0,30	7,9	0,21	7,4	0,13	0,34	7,8
W7	Р	0,28	7,5	0,23	0,51	6,5	0,15	7,4	0,25	0,40	6,3	0,25	8,1	0,11	0,36	7,9
W8	Р	0,32	7,3	0,19	0,51	6,4	0,07	20,2	0,21	0,28	7,1	0,24	7,3	0,16	0,40	7,1
W9	Р	0,31	7,9	0,18	0,49	6,1	0,15	15,8	0,16	0,31	6,1	0,20	9,2	0,09	0,29	8,8
W10	Р	0,26	7,9	0,21	0,47	6,4	0,12	14,2	0,14	0,26	7,8	0,26	8,4	0,10	0,36	7,2
W11	Р	0,36	7,0	0,22	0,58	6,0	0,14	24,3	0,15	0,29	7,7	0,25	8,4	0,12	0,37	7,4
4/1p	P/I	0,34	7,0	0,17	0,51	6,9	0,14	21,0	0,21	0,35	6,4	0,17	13,3	0,14	0,31	7,1
8/1p	Ι	0,21	7,4	0,42	0,63	5,7	0,15	15,9	0,11	0,26	7,5	0,20	8,3	0,05	0,22	8,3
13/1p	Р	0,20	7,7	0,28	0,48	6,0	0,09	20,1	0,22	0,31	7,0	0,17	11,8	0,13	0,30	7,1
14/1p	Р	0,19	8,0	0,26	0,45	6,1	0,12	14,3	0,22	0,34	6,5	0,14	14,9	0,11	0,25	8,5
I/3	Ι	0,33	7,4	0,34	0,67	5,7	0,15	15,1	0,26	0,41	6,4	0,23	10,8	0,04	0,27	8,1
II/1A	Ι	0,18	7,6	0,42	0,60	5,1	0,11	16,0	0,26	0,37	6,9	0,20	8,6	0,05	0,25	8,4
III/1A	Ι	0,12	7,9	0,21	0,33	7,6	0,08	19,7	0,12	0,20	8,4	0,21	8,5	0,04	0,25	8,2

L – strumień wód podziemnych od strony miasta Lubonia

L – ground water flow from the site of the town of Luboń

P – strumień wód podziemnych od strony miasta Poznania

P – ground water flow from the site of Poznań city

I – strumień wód infiltracyjnych ze sztucznego zasilania

I – infiltration water from the artificial recharge

Ib – strumień wód z infiltracji brzegowej wody z koryta rzeki Warty

Ib - ground water flow from the bank infiltration from the Warta River bed

M – strumień wód podziemnych przy zakolu rzeki Warty w Marlewie

M – ground water flow by the Warta bent in Marlewo

Tabela 28. Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód podziemnych infiltracyjnego ujęcia "Dębina" w Poznaniu (czerwiec/lipiec 2003); objaśnienia dla strumieni wód podziemnych jak w tabeli 27

Table 28. Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground water samples collected on the artificial recharge wellfield "Dębina" in Poznań (June/July 2003); explanations like in table 27

Nazwa punktu	Strumień	As(III) [ng/mL]	RSD[%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mlL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
		Ι	. Otw	ory ba	adawc	zo-ob	serwa	cyjne	monit	oringu a	autost	radov	vego			
A1	L	0,84	3,9	0,54	1,38	3,9	0,24	10,1	0,13	0,37	7,9	0,26	10,0	0,05	0,31	8,0
A2	L	0,75	4,4	0,46	1,21	4,0	0,31	7,1	0,13	0,44	7,4	0,32	7,2	0,16	0,48	7,5
A 3	L/I	0,72	4,9	0,40	1,12	4,2	0,33	7,2	0,09	0,42	7,6	0,32	7,5	0,14	0,46	7,6
A 3/1	L/I	1,22	2,1	0,75	1,97	1,5	0,19	11,1	0,08	0,27	10,1	0,25	10,1	0,05	0,30	8,1
A4	Ι	0,25	5,9	0,38	0,63	4,2	0,14	12,0	0,18	0,32	8,5	0,23	10,3	0,06	0,29	7,9
A5	Ι	0,26	6,1	0,31	0,57	5,2	0,20	9,0	0,15	0,35	8,1	0,27	9,5	0,06	0,33	8,0
A6	Р	0,41	5,5	0,48	0,89	3,9	0,19	8,9	0,24	0,43	7,6	0,25	9,9	0,07	0,32	8,5
A6/1	Р	0,45	5,7	0,38	0,83	4,0	0,22	9,2	0,20	0,42	7,7	0,19	13,1	0,09	0,28	9,5
A7	L	0,98	3,9	0,75	1,73	1,9	0,25	8,5	0,19	0,44	7,2	0,27	9,9	0,15	0,42	7,5
A8	L	1,05	2,9	0,82	1,87	1,5	0,30	9,1	0,27	0,57	5,5	0,30	7,9	0,13	0,43	7,2
A9	L	0,95	3,8	0,39	1,34	2,0	0,33	9,0	0,25	0,58	5,4	0,30	7,8	0,12	0,42	7,4
A9/1	L	0,71	4,9	0,50	1,21	2,2	0,40	8,4	0,26	0,66	4,1	0,22	8,9	0,13	0,35	7,6
A10	L	0,62	4,9	0,36	0,98	3,2	0,18	11,8	0,08	0,26	8,9	0,45	8,9	0,24	0,69	4,3
A11	L	1,50	1,5	1,14	2,64	1,2	0,71	4,8	0,28	0,99	3,3	0,38	9,5	0,10	0,48	8,7
A13	Р	0,60	4,1	0,24	0,84	3,8	0,18	12,5	0,15	0,33	7,8	0,30	9,0	0,24	0,54	5,4
			II. O	twory	badav	vczo-	observ	vacyjr	ne mo	nitoring	u osło	onowe	ego			
D3	Ι	0,48	5,5	0,26	0,74	4,8	0,31	5,9	0,26	0,57	5,5	0,32	8,9	0,07	0,39	8,5
D4	Ib	0,47	5,7	0,25	0,72	4,9	0,25	12,2	0,20	0,45	7,7	0,41	8,7	0,14	0,55	5,5
M1	Ib	0,77	4,9	0,50	1,27	2,3	0,21	11,5	0,32	0,53	5,6	0,90	3,5	0,11	1,01	2,5
S 1	Ib	0,64	5,1	0,79	1,53	2,0	0,23	11,0	0,24	0,47	7,8	0,27	9,7	0,13	0,40	8,5
S2	Ib	0,53	5,8	0,74	1,27	2,3	0,20	12,0	0,25	0,45	7,9	0,20	10,3	0,14	0,34	9,2
W2	М	0,30	6,1	0,38	0,68	5,0	0,15	13,5	0,15	0,30	8,0	0,25	10,0	0,11	0,36	9,1
W3	L	1,58	1,8	1,39	2,97	1,1	0,30	9,8	0,18	0,48	7,6	0,27	9,9	0,21	0,48	8,9
W5	L	0,92	3,9	0,66	1,58	1,9	0,28	10,0	0,18	0,46	7,5	0,29	9,4	0,14	0,43	9,0
W6A	Р	0,37	6,2	0,28	0,65	5,1	0,15	12,9	0,13	0,28	10,0	0,31	9,1	0,14	0,45	8,7
W7	Р	0,32	6,4	0,26	0,58	5,6	0,19	12,5	0,27	0,46	7,1	0,42	8,5	0,06	0,48	8,9
W8	Р	0,38	6,8	0,28	0,66	5,2	0,19	12,8	0,24	0,43	7,5	0,47	8,2	0,07	0,54	5,5
W9	Р	0,31	5,9	0,22	0,53	5,7	0,25	12,4	0,25	0,50	6,9	0,45	8,5	0,09	0,54	5,6
W10	Р	0,58	5,5	0,37	0,95	3,4	0,26	12,0	0,20	0,46	7,2	0,49	8,8	0,30	0,79	4,0

A	neks
---	------

W11	Р	0,59	5,7	0,31	0,90	3,6	0,25	13,0	0,18	0,43	7,5	0,60	4,2	0,09	0,69	4,2
4/1p	P/I	0,33	6,2	0,40	0,73	4,9	0,20	13,2	0,23	0,43	7,4	0,28	12,0	0,12	0,40	8,5
8/1p	Ι	0,41	5,8	0,48	0,89	4,2	0,30	8,9	0,14	0,44	7,2	0,30	10,0	0,13	0,43	8,6
13/1p	Р	0,35	6,1	0,32	0,67	5,4	0,24	11,2	0,28	0,52	5,6	0,27	11,0	0,07	0,34	9,0
14/1p	Р	0,36	6,8	0,34	0,70	5,0	0,23	12,0	0,28	0,51	5,7	0,28	10,9	0,08	0,36	9,2
I/3	Ι	0,37	6,7	0,49	0,86	4,4	0,20	12,2	0,23	0,43	7,1	0,28	11,0	0,08	0,36	9,1
II/1A	Ι	0,35	6,8	0,38	0,73	5,2	0,14	13,4	0,14	0,28	8,9	0,24	12,0	0,08	0,32	9,5
III/1A	Ι	0,23	11,0	0,23	0,46	5,5	0,10	15,0	0,15	0,25	9,0	0,24	12,5	0,06	0,30	9,6

- **Tabela 29.** Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód podziemnych z terenu zakola rzeki Warty w sąsiedztwie Marlewa (czerwiec/lipiec 2003)
- Table 29. Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground water samples collected in the region of the Warta River bent in the surroundings of Marlewo (June/July 2003)

Nazwa punktu	As(III) [ng/mL]	RSD[%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mlL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
M1	0,77	3,5	0,50	1,27	2,3	0,21	9,8	0,32	0,53	5,5	0,90	5,5	0,11	1,01	4,5
M2	1,09	2,5	0,55	1,64	2,1	0,37	9,0	0,14	0,51	5,4	0,47	8,8	0,39	0,86	5,8
M3	1,13	2,2	0,73	1,86	2,0	0,38	7,8	0,13	0,51	5,6	0,79	5,9	0,38	1,17	3,2
M7	0,65	5,1	0,41	1,06	2,6	0,19	8,9	0,18	0,37	7,9	0,57	6,5	0,11	0,68	6,0
M8	0,55	5,5	0,41	0,96	3,0	0,22	8,2	0,15	0,37	7,5	0,47	8,5	0,28	0,75	5,3

Tabela 30. Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód podziemnych z terenu Zakładów Chemicznych w Luboniu (wrzesień 2001, kwiecień 2002, sierpień 2002, styczeń 2003)

Table 30. Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground water samples collected in the region of the Chemical Plants in Luboń (September 2001, April 2002, August 2002, January 2003)

Nazwa punktu	As(III) [ng/mL]	RSD[%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mlL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
						Wr	zesień	2001							
А	0,89	6,1	0,61	1,50	3,4	0,40	4,6	0,32	0,72	1,4	0,46	3,0	0,24	0,70	2,6
A1	0,25	7,6	0,69	0,94	2,4	0,29	8,9	0,40	0,69	5,9	0,16	12,2	0,17	0,33	8,3
В	1,25	6,1	0,35	1,60	4,5	0,10	9,9	0,06	0,16	12,1	0,18	13,5	0,07	0,25	8,7
B1	0,09	22,9	0,31	0,40	3,4	0,09	13,0	0,08	0,17	11,5	0,05	14,3	0,23	0,28	4,1
D	0,19	25,3	0,45	0,64	7,5	0,19	9,3	0,21	0,40	7,5	0,19	13,8	0,13	0,32	4,0
Е	0,31	7,8	0,05	0,36	6,2	0,16	11,5	0,29	0,45	7,1	0,28	9,8	0,12	0,40	3,9
F	0,90	5,4	0,81	1,71	4,4	0,50	7,2	0,52	1,02	2,9	1,13	2,3	0,37	1,50	2,2
F1	0,50	5,9	0,22	0,72	3,7	0,29	8,5	0,13	0,42	5,6	1,12	2,4	0,68	1,80	1,6
G	0,95	2,3	1,06	2,01	2,9	0,42	6,3	0,53	0,95	3,0	0,28	10,2	0,91	1,19	1,7
Н	0,45	5,0	0,11	0,56	5,5	0,60	8,2	0,30	0,90	3,9	0,22	11,9	0,21	0,43	7,8
J	13,2	1,8	49,3	62,5	1,7	0,40	8,0	0,86	1,26	6,5	0,30	8,9	0,16	0,46	4,8
J1	29,9	1,5	94,4	124,3	1,4	0,67	6,1	1,01	1,68	5,3	0,28	9,1	0,10	0,38	8,5
L	19,5	1,7	55,7	75,2	1,6	0,23	8,5	1,23	1,52	5,9	0,96	5,8	0,59	1,55	4,4
L1	32,2	1,6	63,4	95,6	1,5	0,20	9,3	1,75	1,95	2,4	1,08	4,3	0,70	1,78	4,1
Z1	5,20	1,9	10,9	16,1	1,5	0,13	13,4	0,16	0,29	7,1	0,66	5,1	0,37	1,03	2,6
Z2	0,92	2,3	0,28	1,80	2,4	0,30	8,2	0,10	0,40	5,5	0,50	6,9	0,16	0,68	4,3
NR3	0,48	5,0	0,38	0,86	3,3	0,16	11,3	0,24	0,40	5,2	0,20	10,8	0,25	0,45	6,8
						Kw	iecień	2002							
А	0,31	6,8	0,26	0,57	4,9	0,31	8,2	0,18	0,49	7,4	0,41	6,5	0,10	0,51	7,5
A1	0,43	4,8	1,14	1,57	3,0	0,22	14,2	0,41	0,63	6,2	0,20	16,1	0,08	0,28	13,0
D	0,11	13,0	0,11	0,22	10,6	0,12	23,1	0,35	0,47	7,8	0,28	13,2	0,08	0,38	9,8
Е	0,19	9,5	0,45	0,64	5,1	0,13	22,0	0,35	0,48	7,9	0,30	11,8	0,10	0,40	8,8
F	0,45	5,0	0,23	0,68	6,2	0,31	8,4	0,60	0,91	4,5	0,77	3,9	0,30	1,07	1,9
F1	0,30	7,2	0,62	0,92	3,4	0,30	8,7	0,30	0,60	6,2	0,72	3,5	0,29	1,01	1,8
G	1,31	2,0	10,13	11,44	1,5	0,17	15,7	0,38	0,55	6,5	0,25	15,4	0,09	0,34	9,8
Н	0,46	4,5	0,23	0,69	3,9	0,29	8,8	0,15	0,44	7,9	0,38	10,9	0,11	0,49	7,9
J	10,7	1,8	46,0	56,7	1,6	0,26	8,0	0,82	1,08	2,2	0,35	11,3	0,12	0,47	8,0
J1	38,4	1,5	105,7	144,1	1,9	0,38	7,5	1,24	1,62	1,8	0,22	16,1	0,09	0,31	10,9
L	18,8	1,5	66,9	85,7	1,6	0,34	7,8	0,67	1,01	2,3	0,98	2,0	0,49	1,47	1,2

164							An	eks							
T 1	24.2	1.0	70 7	105	1.5	1.65	2.0	0.00	0.51	1.5	1.00	1.0	0.50	1.0.4	
	34,3	1,6	70,7	105	1,5	1,65	2,0	0,86	2,51	1,5	1,32	1,0	0,52	1,84	1,1
Z1 72	4,47	1,6	7,83	12,3	1,6	0,17	15,2	0,17	0,34	9,3	0,61	5,4	0,13	0,74	4,4
	1,26	2,3	0,67	1,93	2,0	0,27	9,0	0,20	0,47	8,0	0,61	5,5	0,19	0,80	3,8
NR3	0,18	10,0	0,88	1,06	2,8	0,14	18,2	0,10	0,24	14,9	0,23	14,0	0,08	0,31	12,6
	0.44	4.0	0.40	0.04	2.0	Sie	rpien	2002	0.20	- 0	0.50	6.0	0.04	0.62	6.6
A	0,44	4,2	0,40	0,84	3,6	0,25	7,1	0,13	0,38	5,9	0,59	6,2	0,04	0,63	6,6
AI	0,90	3,4	3,17	4,07	1,6	0,17	7,9	0,09	0,26	7,0	0,22	8,2	0,22	0,44	7,5
D	0,25	6,9	0,77	1,02	2,4	0,28	7,0	0,33	0,61	3,8	0,25	8,1	0,24	0,49	7,2
E	0,31	6,4	0,96	1,27	2,3	0,42	4,2	0,43	0,85	2,7	0,39	7,1	0,09	0,48	7,4
F	0,63	3,8	0,97	1,60	1,9	0,47	4,1	0,38	0,85	2,3	2,15	2,9	0,65	2,80	2,0
FI	1,50	1,8	0,29	1,79	1,6	0,34	4,8	0,33	0,67	5,2	1,55	3,5	0,76	2,31	2,5
G	6,15	1,5	37,9	44,0	1,5	0,32	4,6	0,30	0,62	3,6	0,64	6,1	0,13	0,77	5,6
н	0,75	3,2	0,46	1,21	2,2	0,24	7,2	0,15	0,39	5,7	0,80	5,2	0,06	0,86	5,2
J	13,5	5,3	56,3	69,8	1,2	4,25	1,6	5,43	9,68	1,9	0,35	6,9	0,20	0,55	6,4
JI	33,0	1,2	123	156	1,0	6,80	1,4	4,20	11,0	1,2	0,51	6,5	0,26	0,77	5,9
L	9,0	1,5	62,7	71,7	1,2	0,34	4,8	1,64	1,98	3,4	0,78	5,8	0,27	1,05	3,9
LI	24,0	1,2	104	128	1,1	2,55	2,9	4,05	6,60	2,2	1,32	3,6	0,37	1,69	2,9
ZI	12,5	1,6	15,0	27,5	1,9	0,46	4,2	0,65	1,11	2,5	1,02	4,9	0,48	1,50	3,2
Z2	1,80	1,7	3,04	4,84	2,0	0,17	7,9	0,35	0,52	6,5	1,05	4,3	0,25	1,30	4,4
NR3	0,47	4,7	0,85	1,32	2,6	0,13	8,2	0,09	0,22	8,1	0,48	7,8	0,10	0,58	6,0
						Sty	yczeń	2003							
A	0,57	6,0	0,32	0,89	5,3	0,78	3,9	0,41	1,19	3,1	0,39	7,5	0,14	0,53	4,1
A1	0,85	5,5	0,94	1,79	3,1	0,16	9,8	1,45	1,61	2,8	0,27	9,1	0,06	0,33	7,6
D	0,22	9,3	0,14	0,36	6,5	0,31	7,5	0,53	0,84	3,7	0,20	9,6	0,06	0,26	9,4
Е	0,94	5,1	0,28	1,22	2,8	0,25	9,1	0,54	0,79	3,9	0,21	9,4	0,14	0,35	7,5
F	0,41	6,5	0,47	0,88	5,3	0,47	6,3	0,52	0,99	3,4	1,17	2,6	0,21	1,38	2,2
F1	0,89	5,5	4,61	5,50	1,8	0,44	6,5	0,45	0,89	3,8	0,94	3,4	0,19	1,13	2,7
G	2,62	1,9	5,19	7,81	2,0	0,35	7,6	0,67	1,02	2,9	0,23	9,3	0,27	0,50	4,5
Н	0,67	6,7	0,48	1,15	2,3	0,45	6,4	0,26	0,71	3,7	0,47	4,4	0,37	0,84	3,6
J	6,37	1,5	32,2	38,6	1,2	0,46	6,4	0,92	1,38	2,1	0,35	7,6	0,20	0,55	5,5
J1	Zw pc	vierciadł oniżej st	o wód po refy zafi	dziemny ltrowania	ch 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L	5,62	1,8	36,6	42,3	1,1	0,27	9,0	1,31	1,58	2,0	0,50	4,5	0,55	1,05	2,9
L1	17,2	1,2	38,5	55,7	1,0	0,59	4,8	1,13	1,72	1,7	0,88	3,5	0,39	1,27	2,4
Z1	1,67	2,1	4,27	5,94	1,7	0,45	6,6	0,68	1,13	2,2	0,65	4,3	0,47	1,12	2,6
Z2	1,15	3,1	0,74	1,89	2,6	0,35	7,7	0,18	0,53	4,2	0,59	5,2	0,20	0,79	3,8
NR3	0,55	4,8	0,49	1,04	3,3	0,17	8,2	0,71	0,88	3,8	0,50	5,6	0,24	0,74	3,9

Tabela 31. Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód podziemnych z terenu Zakładów Chemicznych w Luboniu (kwiecień, czerwiec i październik 2003)

Table 31. Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground water samples collected in the region of the Chemical Plants in Luboń (April, June, October 2003)

Nazwa punktu	As(III) [ng/mL]	RSD[%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mlL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
						Ки	viecień	2003							
А	0,30	6,9	0,20	0,50	3,6	0,22	7,2	0,20	0,42	4,9	0,64	4,1	0,05	0,69	3,0
A1	1,01	3,4	2,69	3,70	1,6	0,20	7,5	0,20	0,40	5,0	0,29	8,0	0,23	0,52	4,5
D	0,60	5,4	0,24	0,84	2,4	0,16	8,0	0,12	0,28	6,8	0,41	5,2	0,17	0,58	5,0
Е	1,11	2,9	0,71	1,82	2,0	0,19	7,2	0,20	0,39	4,7	0,62	4,5	0,35	0,97	4,1
G	8,74	1,5	25,6	34,3	1,5	0,41	4,1	0,66	1,07	3,6	0,67	4,8	0,17	0,84	5,1
Н	0,83	2,3	0,30	1,13	2,2	0,42	4,2	0,43	0,85	4,7	1,23	2,9	0,05	1,28	2,7
J	14,8	1,0	180,5	195,3	1,2	2,51	1,7	6,29	8,80	1,8	0,56	5,1	0,08	0,64	4,7
J1	109,4	1,2	437,7	547,1	1,0	2,89	1,5	12,7	15,6	1,2	0,52	5,2	0,26	0,78	5,3
L	8,70	1,5	113,1	121,8	1,4	0,63	4,5	1,38	2,01	2,4	1,21	3,1	0,81	2,02	1,2
L1	27,8	1,5	222,1	249,9	1,1	2,38	1,9	3,69	6,07	2,2	1,90	2,6	1,95	3,85	1,9
Z1	24,5	1,3	95,9	120,4	1,5	0,21	7,2	1,36	1,57	3,3	0,68	3,6	0,82	1,50	4,8
Z2	4,06	1,7	0,41	4,47	2,1	0,70	7,9	0,29	0,99	4,9	1,91	2,1	0,84	2,75	1,4
NR3	0,39	6,1	0,85	1,24	2,4	0,20	8,0	0,55	0,75	7,1	0,58	5,9	0,15	0,73	4,2
						Cz	erwied	: 2003							
А	0,70	5,4	0,49	1,19	3,5	0,31	6,3	0,20	0,51	7,2	0,47	5,8	0,19	0,66	5,4
A1	1,03	2,6	0,69	1,72	3,1	0,89	3,4	0,30	1,19	2,6	0,23	6,4	0,21	0,44	7,3
D	0,38	6,7	0,46	0,86	3,7	0,44	5,3	0,18	0,62	5,5	0,33	6,2	0,15	0,48	6,9
Е	0,98	3,3	0,51	1,49	2,3	0,44	5,5	0,17	0,61	5,3	0,13	9,0	0,05	0,18	10,9
G	17,9	1,6	14,8	32,7	1,3	0,47	5,2	0,25	0,72	6,2	0,59	4,2	0,11	0,70	2,9
Н	0,41	5,1	0,32	0,73	4,2	0,56	4,8	0,13	0,69	5,6	0,19	9,5	0,05	0,24	10,1
J	21,7	1,3	58,9	80,6	1,1	0,77	3,9	0,42	1,19	3,6	0,34	6,1	0,24	0,58	7,1
J1	Zwie pon	rciadł iżej st	o wód po refy zafi	odziemny Itrowan	ych ia	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L	9,53	2,1	30,2	39,7	1,3	0,48	5,4	0,40	0,88	4,2	0,70	5,9	0,21	0,91	4,9
L1	30,0	1,2	67,5	97,5	1,0	1,78	2,5	3,04	4,82	1,8	1,22	2,3	0,77	1,99	3,0
Z1	5,98	1,9	36,7	42,7	1,5	0,64	5,4	0,77	1,41	3,5	0,41	4,9	0,55	0,96	4,2
Z2	12,5	1,5	24,1	36,6	1,4	0,22	6,6	0,31	0,53	4,5	0,46	4,5	0,34	0,80	4,4
NR3	0,32	6,8	1,01	1,33	3,3	0,24	9,1	0,32	0,56	5,3	0,50	7,5	0,15	0,65	4,6

166	Aneks														
						Paźć	lzierni	ik 200)3						
А	0,25	8,7	0,17	0,42	4,5	0,23	7,2	0,45	0,68	5,2	0,32	5,6	0,21	0,53	4,2
A1	0,39	7,6	0,46	0,85	2,8	0,09	12,4	0,45	0,54	4,0	0,20	7,2	0,22	0,42	6,3
D	0,20	9,9	0,22	0,42	5,5	0,09	13,9	0,08	0,17	15,0	0,18	8,0	0,21	0,39	6,4
Е	0,25	7,9	0,23	0,48	4,3	0,06	12,4	0,13	0,19	14,8	0,20	7,3	0,05	0,25	6,0
F1	0,18	10,8	0,15	0,33	5,9	0,13	15,8	0,13	0,26	8,8	0,37	5,7	0,24	0,61	6,2
G	5,69	2,0	12,4	18,1	1,6	0,14	15,0	0,15	0,29	7,5	0,34	5,4	0,24	0,58	4,1
Η	0,44	4,5	0,35	0,79	3,9	0,09	14,8	0,13	0,22	6,5	0,26	5,9	0,05	0,31	4,8
J	16,1	1,5	68,1	84,2	1,2	0,20	13,2	0,63	0,83	4,1	0,35	5,9	0,23	0,58	4,1
L	11,2	1,8	35,7	46,9	1,6	0,27	12,4	0,21	0,48	6,0	1,28	3,0	0,23	1,51	2,5
L1	24,1	1,2	75,8	99,9	1,1	2,32	3,5	4,38	6,70	2,3	1,38	3,2	0,47	1,85	2,2
Z1	4,05	2,6	29,5	33,6	2,2	0,27	7,8	0,39	0,66	5,4	0,33	6,7	0,09	0,42	5,0
Z2	6,71	1,9	24,7	31,4	1,9	0,11	13,5	0,18	0,29	6,7	0,32	4,7	0,18	0,50	4,7
NR3	0,53	4,5	0,74	1,27	3,7	0,11	14,0	0,07	0,18	14,9	0,36	3,7	0,14	0,50	4,1

Tabela 32. Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód podziemnych z ujęcia "Mosina–Krajkowo" (październik 2001 i 2002)
Table 32. Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground water samples collected on the "Mosina–Krajkowo" wellfield (October 2001 and 2002)

Nazwa punktu i	strefa zafiltrowania	As(III) [ng/mL]	RSD[%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mlL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
					-	Pa	ździe	rnik 2	2001							
	4 11 \				I.	Studr	ie uję	cia br	zegov	vego						
14L	(wdk)	0,96	3,6	0,69	1,65	2,1	0,26	8,5	0,12	0,38	7,0	0,20	9,3	0,05	0,25	10,6
			I	l. Otw	ory o	bserv	vacyjn	e w re	ejonie	wsi K	rajko	wo				
78b/1-s	(pwb)/ (wdk)	1,13	2,0	0,81	1,94	1,5	0,26	8,6	0,07	0,33	8,0	0,14	14,3	0,06	0,20	9,4
					II.	Studi	nie uje	ęcia ta	rasow	vego						
1C	(wdk)	0,48	5,2	0,38	0,86	3,4	0,23	8,4	0,13	0,36	6,9	0,15	15,0	< 0,03	0,16	14,2
37/1		1,10	1,9	0,78	1,88	1,2	0,22	8,8	0,13	0,35	7,4	0,18	14,1	< 0,03	0,19	12,1
	III. S	ektor	mosir	ński b	ez stı	ıdni (otwor	y obs	erwac	yjne p	rzy K	anale	Mosi	ńskim)		
M11	(pwb)	0,28	7,4	0,27	0,55	5,8	0,14	14,5	0,15	0,29	8,3	0,15	17,0	0,10	0,15	15,9
M12	(wdk)	0,17	15,3	0,08	0,25	7,7	0,22	8,4	0,08	0,30	7,6	0,19	13,2	< 0,03	0,21	12,4
M13	(miccen)	0,20	8,7	0,07	0,27	7,9	0,18	16,0	0,05	0,23	8,9	0,20	9,7	<0,03	0,22	12,4
M15	(pwb)	0,23	8,7	0,15	0,38	6,4	0,36	7,3	0,20	0,56	6,7	0,19	9,9	0,10	0,23	8,9
M16	(wdk)	0,28	8,2	0,05	0,33	6,6	0,31	8,3	0,11	0,42	7,5	0,25	9,0	< 0,03	0,27	9,7
M 17/1	(pwb)	0,12	18,1	0,07	0,19	14,8	0,30	7,7	0,22	0,52	4,4	0,10	15,0	0,06	0,16	14,5
M17/2	(pwb)	0,48	5,0	0,30	0,78	5,4	0,19	12,0	0,16	0,35	7,4	0,17	14,6	0,04	0,21	9,2

	IV. Wysoczyzna Rogalińska															
M14	(wdk)	0.53	63	0.28	0.81	י. vvy 39	0.31	211a K 7 5	0 11	0 42	79	0 33	86	0.05	0 38	73
	(wak)	0,00	0,5	0,20	0,01	Pa	ździe	rnik 2	2002	0,12	7,5	0,35	0,0	0,05	0,50	7,5
					I. 5	Studr	nie uie	cia br	zegov	vego						
1Al		0,73	4,4	0,62	1,35	3,9	0,32	7,9	0,30	0,62	4,7	0,22	12,2	0,07	0,29	8,9
14L/l	(wdk)	0,79	3,7	0,55	1,34	3,7	0,24	11,0	0,17	0,41	4,8	0,21	12,4	0,10	0,31	7,6
29L		0,63	4,5	0,36	0,99	3,2	0,26	11,6	0,13	0,39	8,5	0,21	12,5	0,10	0,31	7,4
			I	I. Otv	vory o	bserv	vacyjn	e w r	ejonie	wsi k	Krajko	wo				
22b/1	(pwb)	1,28	4,2	0,39	1,67	2,0	0,20	10,5	0,15	0,35	7,8	0,20	11,7	0,13	0,33	7,5
78b/1-s	(pwb)/ (wdk)	1,57	3,0	0,85	2,42	1,5	0,30	6,8	0,27	0,57	5,3	0,31	10,8	0,15	0,46	4,7
					III.	Stud	lnie uj	ęcia t	arasov	wego						
1C		0,36	7,2	0,37	0,73	4,1	0,18	15,1	0,19	0,37	7,7	0,22	10,7	0,04	0,26	10,3
5/5		0,26	9,1	0,18	0,44	4,7	0,17	14,2	0,14	0,31	9,1	0,22	11,9	0,05	0,27	10,0
4G/3		0,28	9,7	0,27	0,55	5,4	0,12	15,9	0,13	0,25	9,9	0,30	11,4	0,08	0,38	7,0
38/2	(wdk)	0,73	4,4	0,70	1,43	2,5	0,13	15,5	0,17	0,30	8,2	0,32	9,7	0,05	0,37	7,1
43/2		0,24	11,1	0,24	0,48	5,3	0,12	15,7	0,12	0,24	9,4	0,24	12,7	0,06	0,30	9,9
50/3		0,28	8,2	0,23	0,53	4,0	0,16	14,2	0,14	0,28	9,0	0,22	12,0	0,04	0,35	7,0
	IV. S	Sektor	mosi	ński b	ez stu	ıdni (otwoi	y obs	erwac	yjne p	orzy K	anale	Mosii	ńskim)		
M11	(pwb)	0,25	9,3	0,28	0,53	4,5	0,12	15,6	0,14	0,26	13,3	0,14	13,8	0,13	0,27	10,7
M12	(wdk)	0,15	18,1	0,11	0,26	10,2	0,14	15,3	0,10	0,24	10,8	0,20	12,0	0,05	0,25	11,7
M15	(pwb)	0,23	9,1	0,25	0,48	5,3	0,16	14,3	0,20	0,36	7,5	0,23	11,0	0,10	0,33	7,7
M16	(wdk)	0,20	9,1	0,17	0,37	7,2	0,20	10,9	0,12	0,32	7,7	0,20	12,1	0,04	0,24	12,5
M 17/1	(pwb)	0,23	9,7	0,21	0,44	5,7	0,13	15,7	0,11	0,24	9,5	0,14	13,5	0,08	0,22	12,8
M17/2	(pwb)	0,45	5,4	0,30	0,75	3,5	0,17	14,5	0,17	0,34	8,2	0,24	11,7	0,07	0,31	6,9
	V. 0	bszar	zasila	nia pr	adolir	nego) – tar	asy w	yższe,	w tyr	n dav	vna zl	ewnia	kanałı	1	
	(52yi	manov	-00-G	zybiid	5						
34b/l	(wdk)	0,17	17,5	0,11	0,28	9,7	0,14	16,0	0,10	0,24	10,4	0,13	14,4	0,05	0,18	14,1
35T/l		0,30	11,3	0,19	0,49	5,5	0,17	16,2	0,11	0,28	7,4	0,22	12,3	0,06	0,28	10,2
37T/1	(pwb)	0,73	4,2	0,38	1,11	2,9	0,22	13,3	0,22	0,44	4,9	0,19	11,2	0,09	0,28	10,4
41T/1		0,18	19,0	0,09	0,27	9,8	0,17	14,4	0,10	0,27	9,2	0,17	13,3	0,12	0,29	11,2
42b/1		0,18	13,6	0,12	0,30	7,7	0,15	17,4	0,09	0,24	10,1	0,23	11,2	0,11	0,34	9,8
				VI.	Obsza	r zale	ewowy	y w do	olinie	rzeki	Warty	7				
71b	(wdk)	0,12	20,6	0,08	0,20	13,9	0,16	17,9	0,15	0,30	6,8	0,14	14,0	0,05	0,19	14,5
					VI	I. Wy	/soczy	zna R	ogaliı	ńska						
M14	(wdk)	0,41	8,2	0,18	0,59	4,7	0,33	8,0	0,15	0,48	4,9	0,24	10,5	0,04	0,28	10,5
pwb – p pwb – V wdk – w wdk – V miocen	radolina Varsaw- vielkopo Vielkopo	a wars Berlin olska d olska l	zawsk ice-n olina Buriec	to-ber nargin kopal l Valle	lińska Ial vali Ina ey aqu	ı ley ıifer										

Miocene

Tabela 33. Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód podziemnych z ujęcia "Mosina–Krajkowo" – ujęcie brzegowe oraz ujęcie tarasowe (czerwiec 2003); objaśnienia dla poziomów wodonośnych jak dla tabeli 32

Table 33. Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground water samples collected on the "Mosina–Krajkowo" wellfield – bank and terrace well-field (June 2003); aquifer explanations like in table 32

Nazwa punktu i	strefa zâfiltrowania	As(III) [ng/mL]	RSD[%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mlL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
	I. Ujęci	ie brze	egowe	Krajk	towo	- otwo	ory ob	serwa	acyjne	na pra	wym	brzeg	u rzek	ti Wai	ty	
3P		0,26	9,1	0,05	0,31	9,2	0,30	11,3	0,06	0,36	9,0	0,23	12,0	0,09	0,32	10,0
4P		0,32	7,4	0,11	0,43	5,7	0,20	12,1	0,12	0,32	10,0	0,26	10,9	0,08	0,34	9,8
5P	(nuch)	0,20	9,8	0,19	0,39	6,2	0,21	11,8	0,12	0,33	9,9	0,21	11,0	0,14	0,35	9,9
7P	(pwb)	0,41	5,9	0,21	0,62	4,5	0,27	10,8	0,12	0,39	8,9	0,20	11,5	0,10	0,26	10,7
9P		0,39	6,1	0,25	0,64	4,2	0,23	11,2	0,20	0,43	8,1	0,50	4,9	0,12	0,62	4,6
10P		0,24	9,7	0,21	0,45	5,8	0,21	11,9	0,14	0,35	9,1	0,30	6,5	0,13	0,43	5,5
	II. Uję	cie brz	egow	e Kraj	jkowo	– otv	vory o	bserv	vacyjn	e na lev	wym l	brzegu	ı rzek	i War	ty	
86b/1		0,27	9,5	0,21	0,48	5,3	0,30	10,9	0,14	0,44	5,2	0,26	11,0	0,06	0,32	9,8
144b/1		0,23	10,0	0,21	0,44	5,1	0,28	10,8	0,23	0,51	5,0	0,20	12,0	0,13	0,33	8,3
158b/1	(1.)	0,20	10,5	0,16	0,36	7,3	0,37	8,9	0,16	0,53	4,9	0,21	11,5	0,11	0,32	8,6
166b	(pwb)	0,20	10,9	0,27	0,47	5,5	0,11	14,1	0,39	0,50	5,0	0,22	11,1	0,20	0,42	5,5
177b/1		0,26	9,5	0,36	0,62	4,5	0,19	13,1	0,22	0,41	5,9	0,20	12,4	0,19	0,39	6,2
178b/l		0,39	7,1	0,41	0,80	3,8	0,16	13,9	0,86	1,02	3,4	0,21	12,0	0,23	0,44	5,8
					III.	Stud	nie uje	ęcia b	rzegov	wego						
1Al		0,59	4,6	0,22	0,81	3,7	0,34	7,6	0,32	0,66	4,5	0,24	11,9	0,10	0,34	9,9
14L/l	(,41-)	0,75	4,0	0,48	1,23	2,6	0,28	10,4	0,25	0,53	4,9	0,25	11,0	0,06	0,31	10,1
29L	(wak)	0,79	3,9	0,35	1,14	2,8	0,36	8,9	0,09	0,45	5,2	0,38	7,9	0,07	0,45	5,5
37L		0,67	4,0	0,84	1,51	1,9	0,21	11,9	0,29	0,50	5,0	0,26	11,0	0,20	0,46	5,7
IV	⁷ . Ujęcie	e brzeg	gowe	Krajko	owo –	otwo a kai	ry obs 1ałem	erwa ochro	cyjne i onnyn	i studn 1	ia mię	edzy b	arierą	ļ brzeş	zową	
82b/1		0,25	9,8	0,17	0,42	5,3	0,43	7,0	0,13	0,56	4,5	0,23	9,9	0,07	0,30	10,0
172b	(pwb)	0,41	7,0	0,12	0,53	5,2	0,24	9,8	0,24	0,48	5,1	0,24	10,1	0,06	0,30	9,9
174b		0,29	9,5	0,05	0,34	6,3	0,26	9,5	0,08	0,34	9,5	0,22	12,4	0,07	0,29	11,0
9	(wdk)	0,86	3,9	0,45	1,31	2,3	0,42	7,1	0,16	0,58	4,3	0,22	12,1	0,07	0,29	11,2

			V	. Otw	ory ob	serw	acyjne	e w re	jonie	wsi Kra	ajkow	0				
22b/1	(pwb)	1,34	2,5	0,97	2,31	1,5	0,19	13,2	0,16	0,35	9,1	0,27	11,1	0,12	0,39	8,1
78b/1	(pwb)/ (wdk)	2,03	1,9	0,74	2,77	1,3	0,31	10,5	0,06	0,37	8,5	0,34	8,2	0,20	0,54	4,9
129/1	(pwb)	0,41	6,0	0,23	0,64	4,6	0,24	11,1	0,17	0,41	5,3	0,33	8,0	0,09	0,42	5,6
133b/1		0,50	5,5	0,85	1,35	2,4	0,14	14,2	0,30	0,44	5,1	0,15	14,0	0,11	0,26	11,0
					I. 5	Studr	ie uję	cia ta	rasow	ego						
1B		1,00	4,9	0,47	1,47	2,9	0,29	6,9	0,32	0,61	6,5	0,21	12,4	0,04	0,25	11,2
5/5		0,43	6,9	0,27	0,70	4,5	0,27	10,1	0,27	0,54	6,6	0,45	7,0	0,08	0,53	6,5
4G/3	(wdk)	0,50	6,1	0,13	0,63	6,1	0,25	10,5	0,28	0,53	6,8	0,49	7,5	0,08	0,57	6,2
37/1	(wuk)	1,68	2,9	0,52	2,20	1,9	0,23	12,1	0,24	0,47	7,8	0,39	8,2	0,06	0,45	7,4
43/2		0,49	6,5	0,18	0,67	5,0	0,25	10,6	0,32	0,57	6,3	0,30	8,9	0,09	0,39	8,2
50/3		0,40	7,0	0,23	0,63	5,2	0,22	12,5	0,22	0,44	7,9	0,22	11,9	0,04	0,26	11,0
	II. S	ektor	mosiŕ	ński b	ez stuc	lni (c	otwory	/ obse	erwacy	jne prz	y Kar	nale M	losińs	kim)		
M11	(pwb)	0,51	6,2	0,45	0,96	3,4	0,14	14,9	0,16	0,30	9,5	0,21	12,0	0,10	0,31	9,0
M12	(wdk)	0,23	14,2	0,18	0,41	8,5	0,19	14,0	0,09	0,28	10,1	0,20	12,2	0,05	0,25	11,2
M15	(pwb)	0,20	13,2	0,49	0,69	6,0	0,15	14,5	0,21	0,36	9,4	0,32	9,0	0,16	0,48	7,0
M16	(wdk)	0,28	10,1	0,18	0,46	7,5	0,19	14,2	0,06	0,25	11,0	0,38	8,7	0,05	0,43	7,5
M 17/1	(pwb)	0,19	13,1	0,10	0,29	9,8	0,10	15,6	0,11	0,21	12,0	0,19	13,5	0,07	0,26	10,1
M17/2	(pwb)	1,26	2,6	0,57	1,83	2,3	0,12	15,2	0,13	0,25	11,5	0,39	8,9	0,07	0,46	7,0
	III. O	bszar	zasila	inia pi	radolin	negc) – tara	asy w	yższe,	w tym	dawr	na zlev	<i>w</i> nia ł	kanału	ı	
						Szyn	nanov	vo–Gr	zybno	1						
34b/l	(pwb)/ (wdk)	0,17	12,6	0,15	0,32	9,5	0,18	14,2	0,11	0,29	10,9	0,21	12,5	0,09	0,30	6,5
35T/l		0,73	4,3	0,12	0,85	3,5	0,10	15,3	0,05	0,15	14,2	0,28	10,2	0,14	0,42	5,5
37T/1		1,48	2,9	0,38	1,86	2,1	0,09	16,2	0,09	0,18	13,2	0,28	10,5	0,13	0,41	5,9
41T/1	(pwb)	0,25	11,2	0,07	0,32	7,9	0,22	12,3	0,10	0,32	9,9	0,32	9,0	0,11	0,43	6,0
1K		2,09	1,6	0,17	2,26	1,4	0,17	14,3	0,15	0,32	10,5	0,40	8,7	0,18	0,58	6,5
42b/1		0,26	11,1	0,04	0,30	9,6	0,28	10,2	0,20	0,48	8,0	0,35	9,0	0,11	0,46	5,9
				IV.	Obszar	zale	wowy	w do	linie r	zeki W	arty					
71b	(wdk)	0,24	12,4	0,09	0,33	9,5	0,17	14,2	0,16	0,33	9,9	0,25	11,5	0,10	0,35	8,0
					V.	Wys	soczyz	na Ro	ogalińs	ska						
M14	(wdk)	0,59	6,0	0,19	0,78	4,4	0,30	12,0	0,18	0,48	10,9	0,38	8,8	0,08	0,46	5,9

w próbkach wód podziemnych z ujęcia "Przywale" w Śremie (kwiecień i grudzień 2003) Table 34. Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground	Tabela	i 3 4	I. Ogólr	ia zav	vartoś	ć As,	Sb	i Se	oraz	ich	nieor	ganiczi	nych	form	specja	cyjnych
Table 34. Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground	wp	orób	kach wć	d poc	lziemn	ych z	ujęc	ia "F	rzyw	ale"	w Śrer	nie (kv	viecie	eń i gr	udzień	2003)
	Table	34.	Total As	, Sb a	nd Se d	onte	nts a	nd t	heir i	norg	anic sp	becies (conce	entrati	ons in	ground

water samples collected on the "Przywale" wellfield in Śrem (April and December 2003)

Nazwa punktu	As(III) [ng/mL]	RSD[%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mlL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
						Kw	iecień	2003							
				I. O	twory	obser	wacyji	ne w r	ejonie	ujęcia					
1P	0,74	3,2	0,35	1,09	2,4	0,20	5,5	0,11	0,31	5,8	0,21	6,3	0,07	0,28	6,9
2P	0,35	6,0	0,16	0,51	3,9	0,26	5,3	0,09	0,35	5,7	0,60	5,1	0,10	0,70	5,0
3P	0,43	5,2	0,22	0,65	3,0	0,14	6,6	0,18	0,32	4,9	0,19	6,9	0,13	0,32	5,5
5P	0,52	3,8	0,26	0,78	2,9	0,22	5,3	0,10	0,32	4,7	0,25	6,6	0,10	0,35	5,9
6P	0,29	5,8	0,57	0,86	2,9	0,20	5,7	0,07	0,27	5,1	0,30	6,4	0,03	0,33	5,7
7P	0,36	5,2	0,18	0,54	3,1	0,17	6,4	0,08	0,25	5,3	0,37	6,1	0,09	0,46	5,0
8P	0,41	4,7	0,17	0,58	3,5	0,17	6,7	0,13	0,30	5,5	0,20	6,7	0,03	0,23	6,3
9P	0,54	3,9	0,45	0,99	2,9	0,14	6,2	0,13	0,27	5,8	0,20	6,2	0,08	0,28	6,0
13A	0,21	5,8	0,12	0,33	4,3	0,21	5,4	0,16	0,37	5,8	0,45	4,7	0,12	0,57	4,0
						II. S	tudnie	e ujęcia	a						
1B	0,16	5,7	0,08	0,24	4,3	0,19	6,8	0,16	0,35	4,6	0,22	6,3	0,08	0,30	6,7
1C	0,16	6,4	0,08	0,24	5,5	0,26	5,8	0,19	0,45	3,9	0,24	6,3	0,16	0,40	5,3
IIA	0,21	6,0	0,04	0,25	5,5	0,12	7,4	0,10	0,22	5,5	0,30	5,4	0,11	0,41	5,6
IIIB	0,43	5,1	0,09	0,52	3,6	0,13	6,9	0,11	0,24	5,0	0,30	5,8	0,06	0,36	5,7
IIIC	0,44	4,8	0,07	0,51	3,6	0,15	6,2	0,10	0,25	6,0	0,24	5,9	0,11	0,35	6,4
IVA	0,18	6,6	0,08	0,26	5,2	0,14	6,3	0,24	0,38	4,4	0,21	6,8	0,05	0,26	6,9
VA	0,19	6,8	0,10	0,29	4,7	0,15	5,9	0,12	0,27	5,8	0,23	6,2	0,03	0,26	6,8
VI	0,34	6,9	0,18	0,52	3,8	0,13	6,3	0,11	0,24	6,0	0,24	6,8	0,07	0,31	6,3
						Gru	ıdzień	2003							
			I.	Strefo	we ot	wory c	bserw	acyjne	e w rejo	onie u	jęcia				
Sr2(I)	0,42	5,5	0,28	0,70	2,5	0,09	7,8	0,10	0,19	5,9	0,23	5,1	0,14	0,37	4,5
Sr2(II)	0,51	3,7	0,20	0,71	2,8	0,12	6,5	0,06	0,18	5,8	0,24	5,2	0,12	0,36	4,9
Sr2(III)	0,58	3,8	0,27	0,80	2,9	0,12	7,2	0,05	0,17	6,1	0,20	5,8	0,16	0,36	5,0
Sr2(IV)	0,66	2,9	0,24	0,90	2,0	0,16	6,0	0,10	0,26	5,5	0,40	5,1	0,07	0,47	4,1
						II. S	tudnie	e ujęcia	a						
IIA	0,56	3,8	0,36	0,92	2,1	0,11	6,4	0,11	0,22	5,1	0,23	5,9	0,05	0,28	5,5
IIC	0,56	3,9	0,41	0,97	2,5	0,09	7,5	0,09	0,18	6,8	0,13	6,2	0,18	0,31	5,1
IIIB	0,77	2,9	0,33	1,10	1,9	0,13	6,5	0,06	0,19	6,5	0,31	6,1	0,06	0,37	4,8
IIIC	0,65	3,2	0,28	0,93	2,1	0,15	6,1	0,08	0,23	5,4	0,31	6,2	0,08	0,39	4,9
IVA	0,51	4,0	0,37	0,88	2,5	0,20	5,5	0,16	0,36	4,4	0,17	6,9	0,08	0,25	6,7
VA	0,70	2,5	0,51	1,21	1,8	0,34	6,0	0,14	0,48	4,0	0,63	2,8	0,58	1,21	2,8
VI	0,56	3,2	0,34	0,90	2,0	0,12	6,9	0,11	0,23	5,0	0,32	4,5	0,05	0,37	5,5

Tabela 35. Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód podziemnych z rejonu międzyrzecza Obra–Warta (maj 2002, październik 2003)
 Table 35. Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground

water samples collected in the region between Obra and Warta Rivers (May 2002, October 2003)

 Nazwa punktu i strefa zafiltrowania		As(III) [ng/mL]	RSD[%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	[Sb(III) [ng/mlL]	RSD [%]	[Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
							Ma	j 200	2							
Prądówko	(wdk)	0,50	5,6	0,78	1,28	2,1	0,24	10,1	0,11	0,35	8,2	< 0,03	-	0,09	0,09	26,2
Buk	(wdk)	0,69	5,0	0,48	1,17	2,3	0,15	12,7	0,07	0,22	10,9	0,06	29,4	0,17	0,23	12,8
Trzebaw	(wdk)	1,00	2,6	0,37	1,37	1,9	0,12	13,9	0,06	0,18	11,8	0,26	10,7	0,05	0,31	10,6
Konarzewo	(wdk)	0,62	4,8	0,56	1,18	2,1	0,12	14,5	0,05	0,17	12,4	0,15	17,0	0,05	0,20	14,5
Wąsowo	(wdk)	1,00	2,8	0,30	1,30	2,0	0,06	25,0	0,24	0,30	8,7	0,22	11,8	0,06	0,28	9,4
Wojnowice	(wdk)	0,52	5,4	0,26	0,78	4,5	0,06	23,8	0,09	0,15	13,0	0,07	29,3	0,16	0,23	12,4
Grodzisk Wlkp.	(wdk)	0,57	5,3	1,23	1,80	1,8	<0,04	-	0,12	0,12	13,1	<0,03	-	0,16	0,16	17,8
Słocin	(wdk)	1,62	1,9	0,27	1,89	1,6	<0,04	_	0,12	0,12	14,0	0,10	20,8	0,06	0,16	19,5
Opalenica	(wdk)	0,39	7,0	0,38	0,77	4,2	<0,04	_	0,15	0,15	12,9	< 0,03	_	0,10	0,10	22,5
Kopanki	(wdk)	0,46	6,4	0,58	1,04	2,6	<0,04	_	0,53	0,53	5,8	< 0,03	_	< 0,03	<0,03	_
						P	Paździe	ernik	2003	6						
Ludwikowo	(wdk)	0,47	5,9	0,28	0,75	4,3	0,13	13,5	0,26	0,39	7,4	0,30	7,6	0,09	0,39	7,6
Sapowice	(wdk)	0,28	9,2	0,17	0,45	5,7	0,17	12,4	0,27	0,44	5,2	0,19	11,6	0,05	0,24	10,8
Januszewice	(wdk)	0,32	7,7	0,23	0,55	7,1	0,20	10,0	0,37	0,57	7,0	0,20	10,5	0,06	0,26	10,1
Jeziory	(wdk)	0,40	6,5	0,37	0,77	4,4	0,09	22,1	0,23	0,32	7,4	0,27	9,5	0,07	0,34	7,1

wdk - wielkopolska dolina kopalna

wdk - Wielkopolska Buried valley aquifer

Tabela 36. Ogólna zawartość As, Sb i Se oraz ich nieorganicznych form specjacyjnych w próbkach wód podziemnych z terenu zbiornika zaporowego "Jeziorsko" (maj 2002)
 Table 36. Total As, Sb and Se contents and their inorganic species concentrations in ground

water samples collected from the "Jeziorsko" reservoir (May 2002)

Nazwa punktu i strefa zafiltrowania	As(III) [ng/mL]	RSD[%]	As(V) [ng/mL]	As(og) [ng/mL]	RSD [%]	Sb(III) [ng/mlL]	RSD [%]	Sb(V) [ng/mL]	Sb(og) [ng/mL]	RSD [%]	Se(IV) [ng/mL]	RSD [%]	Se(VI) [ng/mL]	Se(og) [ng/mL]	RSD [%]
	I. Otwo	ory ba	dawc	zo-obs	serwa	cyjne z	lokal	izowa	ane w	dolini	e Tele	szyny			
2AP (d	T) 0,25	7,6	0,45	0,70	4,0	0,33	8,9	0,07	0,40	5,9	0,18	14,8	0,20	0,48	5,6
2P (d	T) 0,45	6,2	0,58	1,03	3,1	0,15	16,2	0,20	0,35	6,9	0,20	9,4	0,12	0,32	8,4

72	Aneks															
3AP	(dT)	0,30	8,2	0,58	0,88	3,7	0,10	18,9	0,25	0,35	6,5	0,17	14,3	0,21	0,38	7,2
3P	(dT)	0,25	8,0	0,85	1,10	2,8	<0,04	-	0,27	0,27	9,3	0,28	9,8	0,14	0,42	7,0
8P	(dT)	0,13	18,7	0,61	0,74	4,5	0,10	18,9	0,57	0,67	4,5	0,70	3,9	0,32	1,02	2,0
8AP	(dT)	0,39	7,6	1,08	1,47	2,3	0,20	9,9	1,00	1,20	3,4	0,12	18,2	0,21	0,33	7,5
234/1	(dT)	0,38	6,5	0,24	0,64	4,8	0,20	9,7	0,07	0,27	7,9	0,39	5,9	0,11	0,50	5,7
	II. Otwory badawczo-obserwacyjne zlokalizowane w dolinie Warty															
2PK	(dW)	1,00	3,2	0,14	1,14	3,0	0,08	22,1	0,12	0,20	8,9	0,11	20,1	0,09	0,20	8,7
3PK	(dW)	0,32	8,0	0,63	0,95	2,9	0,10	20,1	0,10	0,20	10,5	0,24	11,3	0,19	0,43	5,8
5PK	(dW)	1,20	2,5	1,00	2,20	1,9	<0,04	_	0,19	0,19	12,4	0,53	4,7	0,18	0,71	3,8
1PK	(dW)	1,98	2,1	0,52	2,50	1,9	0,10	20,1	0,20	0,30	8,5	0,11	19,9	0,07	0,18	13,5
8PK	(dW)	0,40	6,7	0,51	0,91	3,8	0,24	8,8	0,07	0,31	8,6	0,20	9,7	0,19	0,39	7,1
2APK	(dW)	0,94	3,5	0,23	1,19	3,4	0,38	6,7	0,07	0,45	5,7	0,29	8,5	0,09	0,38	7,2
109	(dW)	0,33	7,8	1,06	1,39	2,3	0,16	17,0	0,14	0,30	8,8	1,46	1,9	0,84	2,30	1,2

157	(dW)	0,15	18,5	0,29	0,44	5,6	0,11	19,5	0,16	0,27	8,6	<0,03	-	0,10	0,10	18,5
							III. Stu	dnie								
Kościanki	Κ	1,67	2,0	0,53	2,20	1,8	0,18	15,3	0,07	0,25	8,9	0,13	18,7	0,21	0,44	5,9
Jeziorsko	Κ	0,13	20,2	0,67	0,80	3,0	0,15	17,1	0,12	0,27	8,4	0,09	22,0	0,26	0,35	7,4
Skęczniew	Κ	0,37	6,7	0,18	0,55	5,0	0,12	17,8	0,10	0,22	9,0	0,10	21,3	0,07	0,17	9,1
Miłkowice	Κ	0,25	8,9	0,32	0,57	4,9	0,21	9,6	0,07	0,28	8,7	0,21	10,1	0,07	0,28	8,1
Piekary	Κ	0,25	9,0	0,46	0,71	3,6	0,15	15,7	0,22	0,37	6,7	0,24	9,0	0,07	0,31	8,3
Siedlątków	Κ	0,17	13,7	0,65	0,82	4,1	<0,04	-	0,39	0,39	10,9	0,27	24,9	0,04	0,31	15,0
Księże Młyny	K	0,41	3,4	0,72	1,13	4,8	0,11	12,2	0,29	0,40	15,9	0,26	11,6	0,14	0,40	9,6
Brodnia	Κ	0,24	4,5	0,35	0,59	3,4	0,07	8,5	0,61	0,68	8,3	0,30	12,6	0,05	0,35	15,0
					IV	. Wo	dy pow	ierzc	hniow	ve						
KM1		0,20	8,2	0,57	0,77	3,4	0,19	19,0	0,11	0,30	4,5	0,24	10,5	0,20	0,44	6,4
KM2		0,32	7,0	0,47	0,79	3,2	0,22	9,7	0,07	0,29	8,7	0,12	19,1	0,29	0,41	6,5
						Zbio	ornik "J	ezior	sko"							
Zapora czołowa		0,59	4,5	0,57	1,16	3,1	0,20	9,0	0,20	0,40	5,9	0,18	15,9	0,08	0,26	7,5
Zapora Teleszyny		0,54	4,8	1,00	1,54	2,2	0,17	15,2	0,09	0,26	9,1	0,09	21,8	0,38	0,47	6,2
Drenaż prawy		1,33	2,4	1,97	3,30	1,3	0,08	23,5	0,14	0,22	8,5	0,16	15,9	0,16	0,32	7,6
Drenaż lewy		0,72	4,0	0,89	1,61	2,9	0,22	8,7	0,16	0,38	6,5	0,25	8,4	0,14	0,39	7,1
Pichna		0,50	4,2	0,47	0,97	3,4	0,20	9,5	0,32	0,52	4,8	0,24	8,2	0,07	0,31	7,8

dT – dolina Teleszyny

dT – Teleszyna River valley

dW – dolina Warty

dW - Warta River valley

K – kreda

K - Cretaceous

GEOLOGOS Monographiae 1 7(2005)

MARCIN SIEPAK, Arsen, antymon i selen w wodach podziemnych doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem. Arsenic, antimony and selenium occurred in ground water of the Warta River valley between Poznań and Śrem.

Monografia "Arsen, antymon i selen w wodach podziemnych doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem" stanowi interdyscyplinarne studium hydrogeologiczne i hydrochemiczne. Składa się z trzech części tj. z części pierwszej prezentującej stan wiedzy o analizowanych pierwiastkach i warunkach hydrogeologicznych obiektów badań, części drugiej poświęconej metodyce badań oraz części trzeciej prezentującej wyniki badań i ich interpretację. W monografii przedstawiono wyniki badań z lat 2001–2003 obejmujące wody podziemne, powierzchniowe oraz osady stanowiące użytkowe poziomy wodonośne w dolinie Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem. Analizę środowiskową występowania badanych pierwiastków i ich form specjacyjnych przeprowadzono w odniesieniu do warunków krążenia wód podziemnych i migracji mikroskładników w porowym środowisku hydrogeologicznym. Na podstawie uzyskanych wyników badań Autor wykazał, że oznaczenia ogólnej zawartości arsenu, antymonu i selenu oraz ich form specjacyjnych mogą być przydatne w monitoringu jakości wód podziemnych w rejonach antropopresji. Wskazano, że analiza specjacyjna mikroskładników znacznie poszerza możliwości interpretacyjne w zakresie określenia genezy zanieczyszczeń wód podziemnych. Praca jest pierwszym w Polsce kompleksowym opracowaniem problemu występowania arsenu, antymonu i selenu w środowisku hydrogeologicznym użytkowych poziomów wodonośnych piętra czwartorzędowego i wnosi istotny wkład w poszerzenie wiedzy na temat hydrogeochemii badanych pierwiastków.

Prof. dr hab. Józef Górski

MARCIN SIEPAK – ur. 1975, absolwent UAM (2000), dr nauk o Ziemi (2004), w zakresie geologii, adiunkt w Zakładzie Hydrogeologii i Ochrony Wód w Instytucie Geologii na Wydziale Nauk Geograficznych i Geologicznych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Współautor 34 publikacji naukowych, 21 komunikatów i 1 monografii pt. "Arsen, antymon i selen w wodach miasta Poznania – mikrozanieczyszczenia czy mikroskładniki?" Stypendysta Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej oraz Miasta Poznania dla młodych naukowców z poznańskiego środowiska naukowego, a także Polskiego Towarzystwa Geologicznego (stypendium im. Krzysztofa Beresa). Za wyróżniającą się pracę doktorską otrzymał nagrodę Miasta Poznania. Członek Polskiego Towarzystwa Geologicznego i Doradca Techniczny Polskiej Izby Ekologicznej.

> PL ISSN 1426-8981 ISBN 83-89290-97-9