



## **Specjacja wybranych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych układu katenalnego na Pojezierzu Poznańskim**

*Michał Kozłowski, Jolanta Komisarek, Katarzyna Wiatrowska  
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*

### **1. Wstęp**

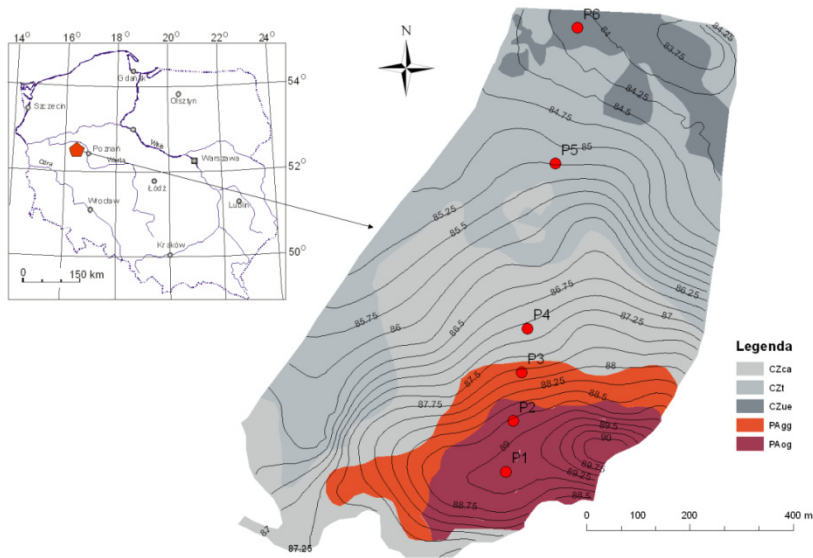
Skład chemiczny wód gruntowych jest efektem współdziałania wielu procesów i czynników zachodzących w określonych warunkach środowiska przyrodniczego, dlatego też, jest on zmienną cechą, zarówno w czasie, jak i przestrzeni. Spośród czynników kształtujących chemizm wód gruntowych duże znaczenie ma geochemia krajobrazu, budowa profilu glebowego, zróżnicowanie reliefu, rozkład i skład chemiczny opadów atmosferycznych, reżim wodny gleb, nawożenie i użytkowanie gleb oraz in. [1–3, 5, 9, 10, 12–15, 18–20].

Dla przewidywania dynamiki układów naturalnych ważna jest nie tylko ilościowa charakterystyka składników rozpuszczonych w wodach gruntowych, ale także formy ich występowania, czyli charakterystyka jakościowa specjacji danego związku. Do ich oceny można stosować skomplikowane analizy specjacyjne, które charakteryzują się dużą czasową i energochłonnością, bądź zastosować modele geochemiczne, które oparte są o stałe termodynamiczne.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad specjacją wybranych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych typowego dla krajobrazu Niżu Polskiego układu katenalnego gleb płowoziemnych i czarnoziemnych.

## 2. Materiał i metody

Badania przeprowadzono w mikrozlewni rolniczej na terenie Rolniczo-Sadowniczego Gospodarstwa Doświadczalnego Przybroda położonego w północno-środkowej części Pojezierza Poznańskiego w obrębie Równiny Szamotulskiej (rys. 1). Teren ten stanowi fragment falistej moreny dennej zlodowacenia bałtyckiego fazy poznańskiej.



**Rys. 1.** Lokalizacja terenu badań i schemat rozmieszczenia stacjonarnych punktów pomiarowych: CZca – czarne ziemie z poziomem cambic, CZt – czarne ziemie typowe, CZue – czarne ziemie murszaste, PAgg – gleby płowe zaciekowe gruntowo – glejowe, PAog – gleby płowe zaciekowe opadowo-glejowe

**Fig.1.** Location of investigated area and distribution of stationary measurement spots: CZca – Gleyic Calcic Chernozem, CZt – Mollic Calcic Gleysol (Eutric, Drainic), CZue – Mollic Calcic Gleysol (Eutric, Drainic), PAgg – Cutanic Gleyic Albeluvisols (Eutric), PAog – Cutanic Stagnic Albeluvisols

Formy specjacyjne składników rozpuszczonych w wodach gruntowych przebadano w transekcie o kierunku SSW-NNE przebiegającym przez typową dla tego regionu toposekwencję gleb płowoziemnych i czar-

noziemnych [11] (rys. 1). Z sześciu punktów pomiarowych w okresie od 04.2005 do 03.2006 roku w odstępach od dwu- do czterotygodniowych pobierano próbki wody do analiz laboratoryjnych, po uprzednim pomiarze głębokości zalegania zwierciadła wód gruntowych i usunięciu ze studzienek wód stagnujących [17]. Pod względem pedologicznym stanowiska te charakteryzują następujące podtypy: P1, P2 – gleby płowe zaciekowe opadowo-glejowe, P3 – gleba płowa zaciekowa gruntowo-glejowa, P4 – czarna ziemia z poziomem cambic, P5 – czarna ziemia typowa, P6 – czarna ziemia murszasta (rys. 1).

Analizy chemiczne wód obejmowały oznaczenie kationów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  i  $\text{Na}^{+}$  metodą AAS, przewodności elektrycznej właściwej (EC) – konduktometrycznie, odczynu pH – elektrometrycznie, zawartości jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  – metodą kolorymetryczną [16], zawartości jonów  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^{-}$  – metodą miareczkową, zawartości jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  – metodą wagową [4].

Biorąc pod uwagę, że składniki rozpuszczone w wodach gruntowych mogą występować w różnych związkach, do oceny ich form zastosowany został geochemiczny model MINEQL+ [21]. Symulacje przeprowadzono dla średnich wartości stężeń analizowanych składników tj.,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

W celu określenia podobieństwa lub różnicy zarówno w chemizmie wód gruntowych, jak i formach specjacyjnych badanych składników, zastosowano podstawowe miary statystyczne. Ponadto przeprowadzono test istotności różnic (test Tukey'a) oraz analizę składowych głównych (PCA) po wcześniejszej transformacji i standaryzacji danych. Obliczenia wykonano przy pomocy pakietu Statistica 9.0 (Statsoft).

### **3. Wyniki badań**

W tabeli 1 przedstawiono średnie stężenia analizowanych składników w wodach gruntowych na tle wartości maksymalnej i minimalnej. W wodach gruntowych gleb płowoziemnych (P1–P3) średnie wartości odczynu wahały się w zakresie od 7,47 do 7,74 pH, natomiast w wodach czarnych ziem (P4–P6) od 7,61 do 7,93 pH. Najwyższą wartość odczynu w okresie pomiarowych obserwowano w wodach gruntowych studzienki P5. W przypadku przewodności elektrycznej właściwej (EC) największe jej średnie wartości były w wodach czarnych ziem podnóża stoku (P5 i P6), a najmniejsza istotna różnica (NIR) wynosiła  $220 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Średnie

stężenia wapnia w wodach gruntowych gleb P1, P2, P3 i P4 kształtowały się od 89 (P4) do 112  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (P2), natomiast wyraźnie mniejsze jego ilości obserwowano w wodach gruntowych pedonów P5 i P6. Obok jonów wapnia pierwiastkiem występującym w dużych ilościach był magnez, którego stężenia wyraźnie były zróżnicowane przestrzennie. Średnie stężenia  $\text{Mg}^{2+}$  wynosiły od 31 do 57  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla wód gruntowych gleb od P1 do P4, natomiast w wodach gleb P5 i P6 były one dwu- a nawet trzykrotnie większe ( $\text{NIR} = 8,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Również stężenia potasu w analizowanych wodach gruntowych charakteryzowały się dużymi dysproporcjami. Średnie stężenia  $\text{K}^+$  w wodach gruntowych pedonów P1, P2, P3 i P4 kształtowały się odpowiednio: 2,72, 2,24, 0,89 i 0,78  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a najmniejsza istotna różnica wynosiła 0,66  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Wyraźnie wyższe zawartości  $\text{K}^+$  obserwowano w wodach gruntowych studzienek P5 i P6 (średnia 3,94 i 4,26  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) w porównaniu z pozostałymi wodami gleb P1–P4.

W środowisku wodnym jony  $\text{HCO}_3^-$  pełnią rolę buforującą wpływając na ich odczyn. Jego średnie ilości wynosiły 574 (P1), 434 (P2), 344 (P3) i 345 (P4)  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , natomiast w wodach gruntowych pedonów P5 i P6, odpowiednio 527 i 962  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $\text{NIR}=71 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Drugim z anionów występujących w dużych ilościach w badanych wodach gruntowych był jon siarczanowy ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Średnie ilości  $\text{SO}_4^{2-}$  w wodach gruntowych gleb P1, P2, P3 i P4, kształtowały się od 110 (P3) do 198  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (P2), natomiast w wodach pedonów P5 i P6 wynosiły 304 i 276  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  i istotnie różniły się od pozostałych ( $\text{NIR}=33,4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). W przypadku jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  najniższe średnie stężenia były w wodach gruntowych studzienek P3 i P4 (0,089 i 0,097  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), natomiast w pozostałych punktach pomiarowych kształtowały się od 0,129 (P5) do 0,219 (P2)  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Na rysunkach 2–4 przedstawiono procentowy udział specjacji składników rozpuszczonych w analizowanych wodach gruntowych. Biorąc pod uwagę, że w okresie pomiarowym badane wody gruntowe charakteryzowały się wartościami pH w zakresie od 6,3 do 8,3 (tab.1), symulacje specjacji przeprowadzono dla dwóch wartości odczynu; 7,0 i 8,0 pH. Wartości te charakteryzowały skrajne warunki hydrogeochemiczne pod względem odczynu, stąd też miały istotny wpływ na formy występowania analizowanych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych.

**Tabela 1.** Średnie wartości analizowanych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych  
**Table 1.** The average values of the analyzed components dissolved in groundwater

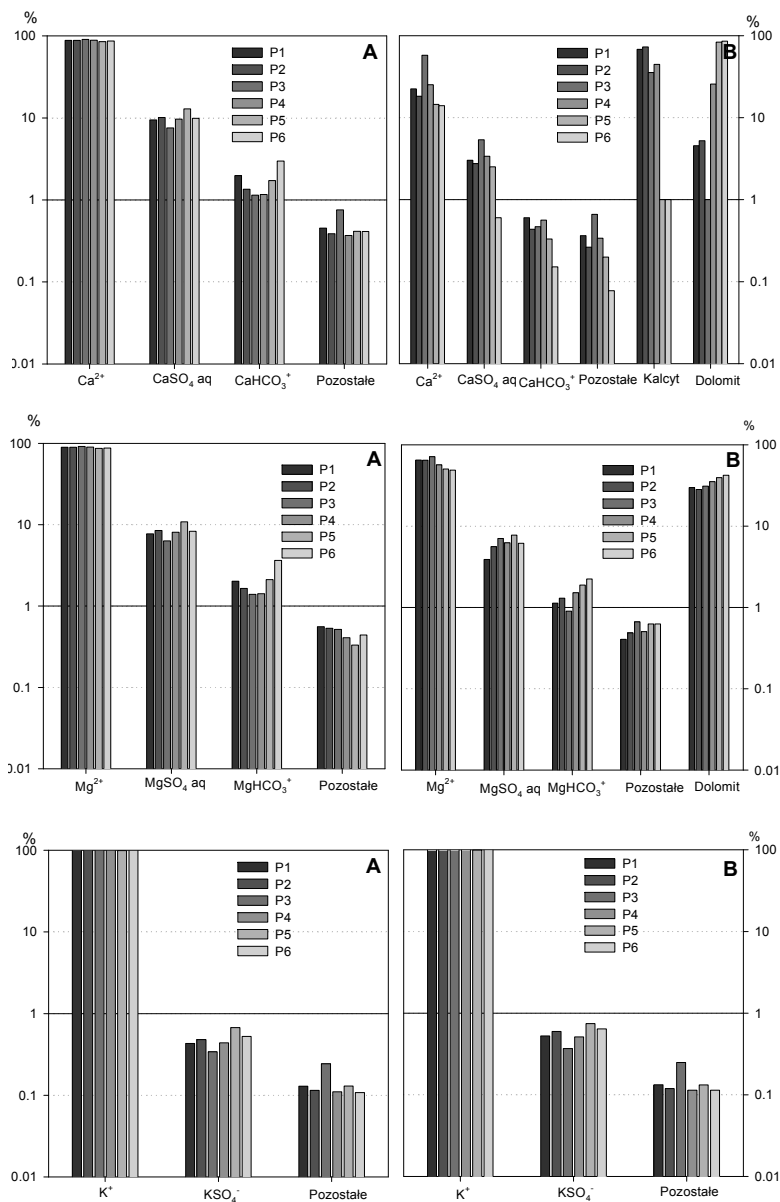
Parameter		P1	P2	P3	P4	P5	P6
EC	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	<u>2300</u>	<u>2350</u>	<u>1890</u>	<u>1700</u>	<u>2660</u>	<u>3100</u>
		1370–3070	1480–3040	1290–2620	1120–2410	0750–350	2140–4160
Odczyn	pH	<u>7,47</u>	<u>7,60</u>	<u>7,74</u>	<u>7,74</u>	<u>7,93</u>	<u>7,61</u>
		6,35–8,12	7,18–8,03	7,38–8,20	7,34–8,34	7,45–8,29	7,21–8,08
Ca <sup>2+</sup>	mg·dm <sup>-3</sup>	<u>99,51</u>	<u>112,11</u>	<u>106,71</u>	<u>89,35</u>	<u>60,62</u>	<u>81,19</u>
		56,45–141,1	85,75–152,5	79,15–142,48	72,45–135,27	15,40–110,25	39,40–158,90
<u>57,23</u>		<u>45,41</u>	<u>31,83</u>	<u>37,30</u>	<u>113,26</u>	<u>117,90</u>	
39,35–79,70		36,85–62,80	16,74–45,90	18,84–50,80	13,50–169,50	87,80–194,35	
<u>2,72</u>		<u>2,24</u>	<u>0,89</u>	<u>0,78</u>	<u>3,94</u>	<u>4,26</u>	
1,90–4,45		1,55–3,15	0,25–1,95	0,05–1,70	0,45–8,25	2,55–6,55	
<u>22,87</u>		<u>27,13</u>	<u>16,05</u>	<u>16,12</u>	<u>58,58</u>	<u>46,41</u>	
16,75–35,20		19,45–44,55	10,85–27,35	9,20–23,35	4,80–103,25	32,15–85,40	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>573,7</u>	<u>433,9</u>	<u>344,1</u>	<u>345,2</u>	<u>527,0</u>	<u>962,7</u>	
	268,4–1000,4	225,7–786,9	97,6–640,5	176,9–489,2	208,0–957,7	667,3–1433,5	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<u>189,6</u>	<u>198,1</u>	<u>110,3</u>	<u>153,4</u>	<u>301,0</u>	<u>283,9</u>	
	76,0–365,0	38,0–344,0	35,0–191,8	35,0–267,0	41,6–466,0	23,0–615,0	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<u>0,167</u>	<u>0,214</u>	<u>0,089</u>	<u>0,097</u>	<u>0,129</u>	<u>0,169</u>	
	0,001–0,755	0,001–0,700	0,001–0,212	0,001–0,595	0,001–0,554	0,001–0,762	

średnia  
 minimum–maksimum

Wapń przy odczynie 7,0 pH występował głównie w formie wolnego jonu, którego udział wynosił od 85% (P5) do 90% (P3) (rys. 2). Drugim, pod względem procentowego udziału form rozpuszczonych, był słabo związany kompleks wodny  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ . W wodach gruntowych badanej kateny udział tej specjacji wynosił od 7% do 13%, natomiast od 1% do 3% wahał się udział  $\text{CaHCO}_3^-$ . Przy wzroście odczynu do wartości 8 pH, zawartość form  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$  oraz  $\text{CaHCO}_3^-$  znacznie zmniejszyła się. Z punktu widzenia geochemicznego przy stanie równowagi termodynamicznej nastąpiło wysycenie wapniem i magnezem, co doprowadziło do jego precypitacji w postaci kalcytu lub dolomitu. Z danych zamieszczonych na rysunku 2 wynika, że w wodach gruntowych gleb płowych może dochodzić do wytrącania głównie kalcytu, natomiast w wodach czarnych ziem następuje przede wszystkim precypitacja dolomitu.

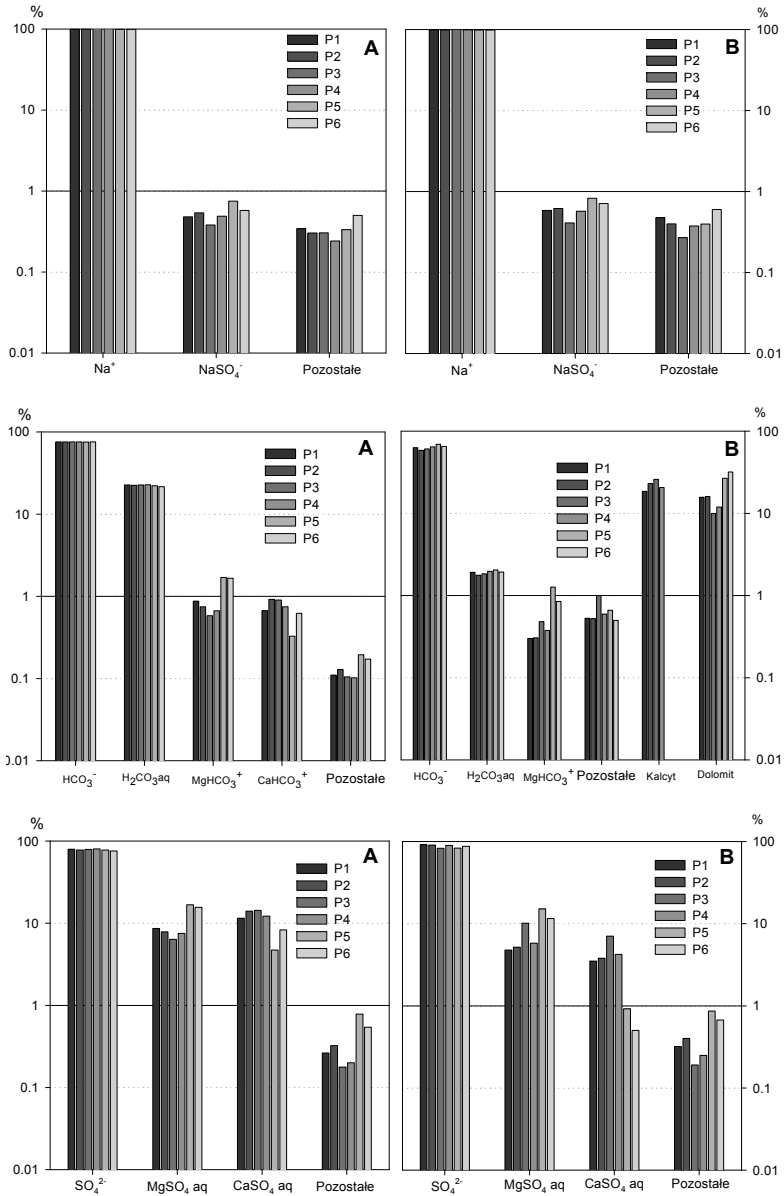
Podobnie, jak w przypadku wapnia, tak i magnez przy odczynie równym 7,0 pH występował głównie w postaci wolnego jonu  $\text{Mg}^{2+}$  (od 87% do 92% wszystkich form) (rys. 2). Drugą formą był wodny kompleks siarczanu magnezu  $\text{MgSO}_4(\text{aq})$ , którego udział wahał się w zakresie od 6% do 12%. Trzecią formą występowania magnezu w analizowanych wodach gruntowych przy odczynie 7,0 pH był wodorowęglan magnezu  $\text{MgHCO}_3^-$ , którego udział nie przekraczał 4%. Wzrost odczynu do pH 8,0 mógł spowodować wytrącanie się magnezu w postaci dolomitu, przy czym w wodach gruntowych gleb płowych (P1–P3) ta forma nie przekraczała 30% całkowitej ilości magnezu, natomiast w wodach czarnych ziem (P4–P6) udział  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  był większy i wynosił od 35% do 43%.

Potas i sód występowały w analizowanych wodach głównie w postaci wolnych jonów  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$  (rys. 2–3). Udział formy  $\text{K}^+$  wynosił ponad 99% przy odczynie równym 7,0 pH, jak i 8,0 pH, podobnie jak w przypadku wolnego jonu  $\text{Na}^+$ .



**Rys. 2.** Formy specjacyjne wapnia, magnezu i potasu w analizowanych wodach gruntowych przy pH 7 (A) i pH 8 (B)

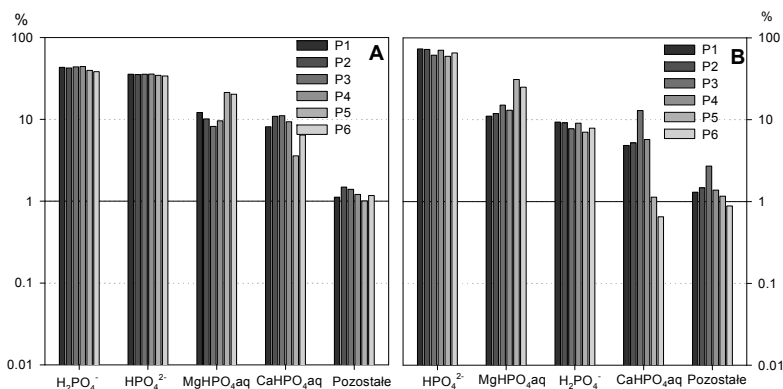
**Fig. 2.** Speciation forms of calcium, magnesium potassium in the analyzed groundwater at 7 pH (A) and 8 pH (B)



**Rys. 3.** Formy specjacyjne sodu, węglanów i siarczanów w analizowanych wodach gruntowych przy pH 7 (A) i pH 8 (B)

**Fig. 3.** Speciation forms of sodium, carbonates and sulfates in the analyzed groundwater at 7 pH (A) and 8 pH (B)





**Rys. 4.** Formy specjacyjne fosforanów w analizowanych wodach gruntowych przy pH 7 (A) i pH 8 (B)

**Fig. 4.** Speciation forms of phosphates in the analyzed groundwater at 7 pH (A) and 8 pH (B)

Przy odczynie równym 7,0 pH w analizowanych wodach gruntowych spośród węglanów najliczniej występował wodorowęglan ( $\text{HCO}_3^-$ ), którego udział wynosił około 75% (rys. 3). W dużych ilościach także występował wodny kompleks  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  (od 21% do 22%).  $\text{CaHCO}_3^-$  oraz  $\text{MgHCO}_3^-$  stanowiły około 1% wszystkich form, przy czym w wodach gruntowych czarnych ziemi obserwowano większy udział  $\text{MgHCO}_3^-$  aniżeli  $\text{CaHCO}_3^-$ , natomiast w wodach gleb płowych odwrotnie. Istotne zmiany form węglanów występują przy wzroście odczynu do 8 pH. Przy tej wartości odczynu udział  $\text{HCO}_3^-$  zmalał do około 60% w wodach gruntowych gleb płowych, natomiast w wodach czarnych ziemi do około 67%. Także wyraźnie zmniejszył się udział wodnego roztworu  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  do około 2%. To zmniejszenie udziału  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  w analizowanych wodach gruntowych spowodowane było precypitacją kalcytu i dolomitu przy wzroście odczynu. Przy czym w wodach studzienek P1–P4 wytrąceniu mógł ulec, zarówno kalcyt, jak i dolomit (z przewagą kalcytu), natomiast w wodach gruntowych czarnych ziemi podnóża stoku (P5 i P6) tylko dolomit.

Zarówno przy odczynie 7,0 pH, jak i 8,0 pH w analizowanych wodach, spośród siarczanów dominowała forma wolnego jonu  $\text{SO}_4^{2-}$  (rys. 3), której udział zwiększył się z 75–80% (pH 7) do 83–91% (pH 8,0) przy wzroście odczynu. W dużych ilościach występowały także

wodne kompleksy  $\text{MgSO}_4(\text{aq})$  i  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ , przy czym w wodach studzienek P1–P4 udział  $\text{MgSO}_4(\text{aq})$  wynosił od 6% do 8% podczas gdy  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$  od 11% do 14%, natomiast w wodach gruntowych czarnych ziem  $\text{MgSO}_4(\text{aq})$  było od 16% do 17% a  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$  od 5% do 8% przy pH równym 7,0.

Spośród fosforanów przy odczynie 7,0 pH dominowały jony  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (38–43%), następnie  $\text{HPO}_4^{2-}$  (od 34% do 36%) (rys. 4). Również w dużych ilościach występowały wodne kompleksy  $\text{MgHPO}_4(\text{aq})$  i  $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$ , przy czym w wodach studzienek P1–P4 przeważał  $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$  nad  $\text{MgHPO}_4(\text{aq})$ , natomiast w wodach gruntowych P5 i P6 odwrotnie. Przy wzroście odczynu do pH 8,0 zmieniła się forma dominująca specjacji fosforanów z  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  na  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

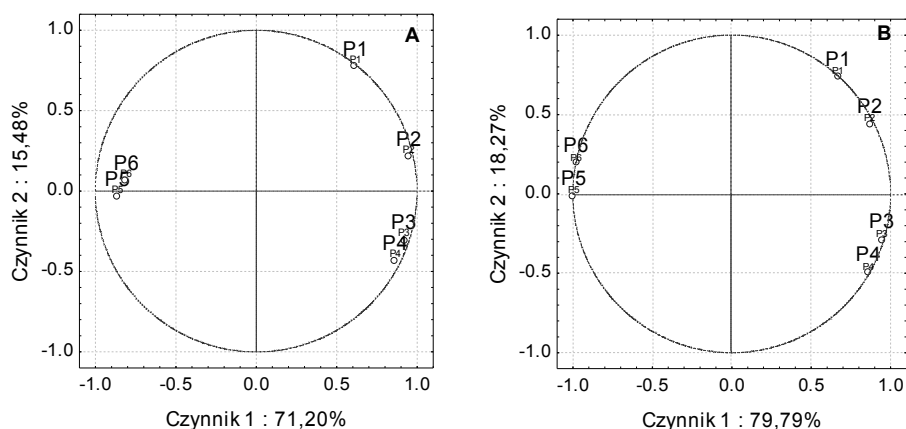
#### 4. Dyskusja

Otrzymane wyniki badań nad zróżnicowaniem chemizmu wód gruntowych wykazały, że były to wody silnie zmineralizowane a wapń i magnez były składnikami dominującymi spośród kationów, co jest cechą charakterystyczną wód zlewni, w której dominują węglanowe materiały macierzyste gleb [7,12,13], przy czym w wodach studzienek P1–P4 dominował wapń, natomiast w wodach podnóża stoku (P5 i P6) magnez. Takie katenalne różnicowanie się zawartości wapnia i magnezu w analizowanych wodach gruntowych związane było z występowaniem w materiale macierzystym podnóża stoku węglanów magnezowo-wapniowych i węglanów magnezu [7].

Wyniki niniejszych badań wskazują na przestrzenne zróżnicowanie chemizmu wód gruntowych. Przykładem są wody gruntowe gleb położonych najniżej w reliefie (P5, P6), które charakteryzowały się wysokimi stężeniami większości badanych składników i wyraźnie różniły się chemizmu wód gleb wyższych partii stoku. Studzienki P5 i P6 zlokalizowane są w obrębie rynny glacialnej, o innym składzie materiałów macierzystych, co determinuje skład chemiczny wód gruntowych. Chociaż jak podaje **Komisarek** [7], chemizm wód gruntowych może być modyfikowany przez wody o innym składzie chemicznym szczególnie kiedy występują nieciągłości litologiczne. Wydawać by się mogło, że chemizm wód gruntowych studzienki P4 powinien charakteryzować się stężeniami analizowanych składników podobnymi do tych, które obserwowano w stanowi-

skach P5 i P6. Jednak z przeprowadzonych badań wynika, że ilości tych składników w wodach gruntowych stanowiska P4 były zbliżone z wodami gleb P1–P3. Związane mogło to być z dopływem wód z wyższych partii kateny, które jak podaje **Komisarek** [7] ulegają zobojętnieniu i są mniej agresywne w stosunku do składników obecnych w glebie.

Również w przypadku specjacji analizowanych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych wyraźnie widać katenalne ich zróżnicowanie. Spośród specjacji analizowanych składników wynika, że przy odczynie 7 pH występują one głównie w postaci wolnych jonów i słabo związanych kompleksów wodnych, co zostało zaobserwowane we wcześniejszych badaniach [7, 8]. Przy wzroście odczynu w wodach tych, z punktu widzenia geochemicznego, przy stanie równowagi termodynamicznej następuje nasycenie wapniem i magnezem, co prowadzi do jego precypitacji w postaci kalcytu i dolomitu, przy czym w wodach gruntowych gleb podnóża stoku (P5 i P6) składniki ulegają precypitacji w postaci dolomitu, natomiast w pozostałych wodach wytrąca się kalcyt i dolomit (z przewagą kalcytu).



**Rys. 5.** Wyniki analizy składowych głównych specjacji w badanych wodach gruntowych przy odczynie 7,0 (A) i 8,0 (B) pH

**Fig. 5.** Results of principal component analysis of speciation in the analyzed groundwater at 7 pH (A) and 8 pH (B)

Zagadnienie zróżnicowania specjacji wybranych składników wód gruntowych wydają się dobrze podsumowywać wyniki analizy składowych głównych przedstawione na rysunku 5. Z danych tych wynika, że zbliżone stężenia specjacji występowały w wodach studzienek P5 i P6 przy odczynie 7,0 pH, jak i 8,0 pH. Także zbliżonymi formami chemicznymi analizowanych składników charakteryzowały się wody stanowisk P3 i P4 oraz P2 przy odczynie równym pH 7,0. Przy tym odczynie jedynie wody gruntowe gleby zlokalizowanej na wyniesieniu dennomorenowym (P1) cechowały się nieco innymi stężeniami specjacji, w porównaniu z wodami studzienek P2–P4. W przypadku wzrostu odczynu do 8,0 pH zbliżone stężenia poszczególnych specjacji są pomiędzy stanowiskami wyniesienia dennomorenowego (P1 i P2), wodami studzienek P3 i P4 oraz P5 i P6.

## **5. Wnioski**

Wyniki niniejszych badań nad zróżnicowaniem specjacji wybranych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych układu katedralnego Pojezierza Poznańskiego pozwalają na sformułowanie następujących ogólnych wniosków i stwierdzeń:

1. Otrzymane wyniki badań potwierdziły, że zróżnicowanie stężeń składników rozpuszczonych w wodach gruntowych wykazuje związek z reliefem oraz geochemią materiałów macierzystych.
2. W wodach gruntowych falistych moren dennych dominującymi formami specjacji badanych składników są wolne jony oraz słabo związane kompleksy wodne przy odczynie 7,0 pH, natomiast przy wzroście odczynu do 8,0 pH w wodach tych wapń, magnez oraz węglany mogą występować w postaci stałej.
3. W wodach gruntowych równin dennomorenowych zbudowanych z węglanowych glin zwałowych może dochodzić do wytrącania się węglanu wapnia oraz węglanów wapniowo-magnezowych. Przy czym w czarnych ziemiach powstają głównie węglany wapniowo-magnezowe, co związane jest z dużymi stężeniami magnezu w wodach gruntowych tych gleb, natomiast w wodach gruntowych gleb płowych ze względu na duży udział wapnia – węglany wapnia.

## Literatura

1. **Adams S., Titus R., Piteresen K., Tredoux G., Harris C.:** *Hydrochemical characteristic of aquifer near Sutherland in the Western Karoo, South Africa.* J. Hydrol. 241, 91–103 (2001).
2. **Drzymala S., Cieślak W., Zadrozińska A.:** *Zawartość i rozmieszczenie składników rozpuszczonych w wodzie w glebach pod wieloletnim doświadczeniem z różnymi uprawami i przy zróżnicowanym nawożeniu.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 458, 341–349 (1998).
3. **Durkowski T.:** *Chemizm wód drenarskich obiektów Pomorza Zachodniego.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 458, 349–356 (1998).
4. **Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziarowski B., Zerbe J.:** *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków.* Wyd. Arkady. Warszawa. 1999.
5. **Jeong Ch.:** *Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea.* J. Hydrol. 253, 194–210 (2001).
6. **Kemmers R. H.:** *Calcium as hydrochemical characteristic for ecological states.* Tech. Bull. ICW 47, 1–16 (1986).
7. **Komisarek J.:** *Kształtowanie się właściwości gleb płowych i czarnych ziem oraz chemizmu wód gruntowych w katenie falistej Pojezierza Poznańskiego.* Roczn. AR Pozn. Rozp. Nauk. 307 (2000).
8. **Kozłowski M.:** *Reżim wodny gleb i chemizm wód gruntowych w układach katenalnych Pojezierza Poznańskiego.* Maszynopis Kat. Gleboznawstwa i Rekultywacji (2007).
9. **Liu CW., Lin KH., Kuo YM.:** *Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease in Taiwan.* The Science of the Total Environment. 313, 77–89 (2003).
10. **Macioszczyk A., Dobrzyński D.:** *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych.* Wyd. PWN. Warszawa, 2002.
11. **Marcinek J., Kaźmierowski C., Komisarek J.:** *Rozmieszczenie gleb i zróżnicowanie ich właściwości w katenie falistej moreny dennej Pojezierza Poznańskiego.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 460, 53–73 (1998).
12. **Marcinek J., Komisarek J., Kaźmierowski C.:** *Dynamika składników rozpuszczonych w wodach gruntowych uprawnych gleb płowych i czarnych ziem.* Roczn. AR Pozn. 268, Melior. Inż. Środ. 15, cz. 1, 69–82 (1994).
13. **Marcinek J., Komisarek J., Kaźmierowski C.:** *Czasowa i przestrzenna zmienność chemizmu wód gruntowych w układzie katenalnym gleb Wielkopolski.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 418, 149–156 (1995).

14. **Misztal M., Smal H.:** *Skład chemiczny wód gruntowych i wyciągów glebowych w terenach różnie użytkowanych.* Roczn. Glebozn. 31, 3/4, 271–279 (1980).
15. **Płochniewski Z.:** *Zmiany jakości wód podziemnych. W: Przemiany stężeń wodnych w Polsce w wyniku procesów naturalnych i antropogenicznych.* Red. I. Dynkowska. Wyd. UJ, Kraków. 1993.
16. PN-88-C04537/04. *Woda i ścieki. Badania zawartości związków fosforu. Oznaczanie rozpuszczonych ortofosforanów kolorymetryczną metodą molibdenianową z kwasem askorbinowym jako reduktorem.* Polski Komitet Normalizacyjny. Warszawa.
17. PN-EN 25667-1. *Jakość wody. Pobieranie próbek.. Wytyczne dotyczące opracowania programów pobierania próbek.* Polski Komitet Normalizacyjny. Warszawa. 2003.
18. **Pondel H.:** *Wpływ nawożenia mineralnego na wymywanie składników pokarmowych do wód gruntowych.* Zesz. Nauk. AR Krak. 169, 16–28 (1980).
19. **Pondel H., Terelak H.:** *Skład chemiczny wód drenarskich jako podstawa oceny strat składników mineralnych wymywanych do wód gruntowych.* Pam. Puław. 75, 149–166 (1981).
20. **Pondel H., Terelak H.:** *Skład chemiczny wód opadowych oraz wód glebowo-gruntowych w rejonie Puław.* Pam. Puław. 88, 57–70 (1986).
21. **Schecher W.D., McAvoy D.C.:** *MINEQL+ user manual. Environmental research software.* Hollowele. 1994.

## Chemical Speciation of Selected Dissolved Components of Groundwater in the Catena of the Poznań Lakeland

### Abstract

The purpose of this research was to assess speciations of dissolved components of groundwater in a typical for the Poznań Lakeland catena of arable Albeluvisols and Chernozem. The researches were carried out in the cultivated catchment area of the Przybroda Experimental Station located in the north-central part of the Poznań Lakeland (west part of Poland) within the Szamotuly Plain. Every two or four weeks from 04.2005 to 03.2006 the groundwater samples, from six stationary points (wells) were collected. In groundwater samples the concentration of following ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and pH, EC were determined. Taking into consideration that dissolved components in groundwater can occur in many chemical forms, the computer programs Visual Mineq was used to assess their

speciations. The observed values of groundwater pH were ranged from 6.3 to 8.3, therefore the simulations of speciation at 7.0, and 8.0 pH were done.

The results of the researches indicate, that the quantity of dissolved components in groundwater was connected both with soil location in the relief and properties of soil parent materials. The groundwater of soil located higher in a catena were characterized by lower concentrations of the analyzed components, compared with water of lowest elements of the slope. It would seem that the chemistry of groundwater in P4 well should be characterized by concentrations of the analyzed components similar to those observed in P5 and P6 soils. However, studies show that the quantities of these components in groundwater of P4 well were similar to P1-P3. It could be related to water inflow from the higher parts of catena which are neutralized and less aggressive to components contained in the soil.

Result obtained from simulation showed that calcium at pH 7.0 occurs mainly as a free ion ( $\text{Ca}^{2+}$ ), whose share ranged from 85% (P5) to 90% (P3). The second form of calcium was an aqua complex  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$  (7-13%), and third- $\text{CaHCO}_3^-$  (1-3%). The content of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$  and  $\text{CaHCO}_3^-$  significantly decreases when pH increases to the value 8. From geochemical point of view at a thermodynamic equilibrium state there were conditions suitable for precipitation of calcium in the form of calcite and dolomite. In groundwater of the Albeluvisols calcite is precipitated mainly calcite while in Chernozem dolomite.

Magnesium also accrued mainly as a free ion  $\text{Mg}^{2+}$  (87-92%), aqua complex  $\text{MgSO}_4(\text{aq})$  and  $\text{MgHCO}_3^-$  at pH 7. The increase to pH 8 caused the precipitation of magnesium in the form of dolomite. In Albeluvisols (P1-P3) groundwater, this form do not exceed 30% of the total amount of magnesium speciation, whereas in the groundwater of Chernozem (P4-P6) the participation of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  was much higher..

Potassium and sodium, these two metals occurred mainly as a free ion at 7 and 8 pH.

At pH 7.0 in the analyzed groundwater from carbonate speciations bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) occurred most frequently (75%). Aqua complex  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  was a second speciation of carbonates (from 21% to 22%).  $\text{CaHCO}_3^-$  and  $\text{MgHCO}_3^-$  accounted for about 1% of all carbonate speciations, but in the groundwater of Chernozem the participation of  $\text{MgHCO}_3^-$  was greater than  $\text{CaHCO}_3^-$ , while in the groundwater of Albeluvisols vice versa. Significant changes in speciations of carbonates occurred when the pH increased to value 8. At this pH, content of  $\text{HCO}_3^-$  decreased to about 60% in groundwater of Albeluvisols while in Chernozem to 67%. The share of  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  also decreased to 2%. This decrease of  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  in the analyzed groundwater was due to the precipitation of calcite and dolomite. In the P1-P4 wells

carbonates could be precipitated both in form of calcite and dolomite (predominantly calcite), while in the groundwater of the P5 and P6 wells in the form of dolomite.

In the analyzed groundwater a free ion of  $\text{SO}_4^{2-}$  was a dominant speciation of sulphates, whose participation increased from 75–80% (pH 7) to 83–91% (pH 8.0) with increasing pH. Other important forms of sulphates  $\text{MgSO}_4(\text{aq})$  and  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$  but in the P1–P4 were more  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$  than  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ , while in groundwater of the P5 and P6 vice versa.

At 7.0 pH among phosphate speciations  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ion dominated (38–43%), followed by  $\text{HPO}_4^{2-}$  (from 34% to 36%). Also, a large percentage of  $\text{MgHPO}_4(\text{aq})$  and  $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$  were observed. In groundwater of P1–P4 wells  $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$  dominated over  $\text{MgHPO}_4(\text{aq})$ , when in P5 and P6 reverse. The increase of pH to value 8 resulted in the dominance of  $\text{HPO}_4^{2-}$  ion.

Result from simulation test showed that analysed elements occur mainly as a free ions and aqua-complexes at 7.0 pH. At a higher pH, from thermodynamic point of view, conditions for precipitation of calcium and calcium-magnesium carbonates occurred. Furthermore, quantity of dissolved elements in groundwater and their speciations are connected with soil (well) location in the catena and properties of soil parent material.