

Charakterystyka występowania mikroślądników w lokalnych systemach przepływu wód podziemnych w środowisku skał węglanowych i siarczanowych Niecki Nidziańskiej

Krzysztof Jóźwiak¹, Jacek Rózkowski²

Characteristic of occurrence minor elements in the local systems of ground water in the sulphate and carbonate rocks environment Nida Basin. Prz. Geol., 63: 796–800.

Abstract. The paper presents variability of minor elements in fissured-karst waters (aquifer in gypsum and limestones rock of Neogene) and fissured waters (aquifer in marls of Upper Cretaceous) of Nida Basin in Southern Poland, which were sampled in the April 2011. Laboratory analyses of 26 minor elements in groundwaters (Ag, Al, As, B, Ba, Br, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, V, W, Zn, Zr and Fe), that are present in mostly in cationic form, were analysed the Acme Analytical Laboratories in Vancouver (Canada). Concentration of these components was determined with use of ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) and ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) using Plasma-40. The relations between the content of the analysed minor elements about very diverse of mobility in the groundwaters of local systems in the sulphate and carbonate rocks environment were discussed.

Keywords: minor elements, groundwater, gypsum, limestones environment

W artykule scharakteryzowano rozkład przestrzenny stężeń mikroślądników w wodach podziemnych w płytkich – lokalnych – systemach krążenia Niecki Nidziańskiej. Przedstawiono wyniki badań w trzech środowiskach sedymentacyjnych: neogeńskich gipsach i wapieniach litotamniowych oraz senońskich marglach. Badania składu chemicznego wód podziemnych w lokalnych systemach krążenia drenowanych głównie źródłami prowadzono w omawianym rejonie od 2005 r. (Jóźwiak i in., 2008; Rózkowski i in., 2011). Badania rozszerzone o oznaczenie w wodach podziemnych 26 mikroślądników wykonano w 2011 r.

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Według regionalizacji fizycznogeograficznej Polski Kondrackiego (2009) obszar badań należy do prowincji Wyżyna Małopolska, makroregionu Niecka Nidziańska. Teren znajduje się w zlewni Nidy, lewobrzeżnego dopływu Wisły, w zasięgu działania RZGW w Krakowie.

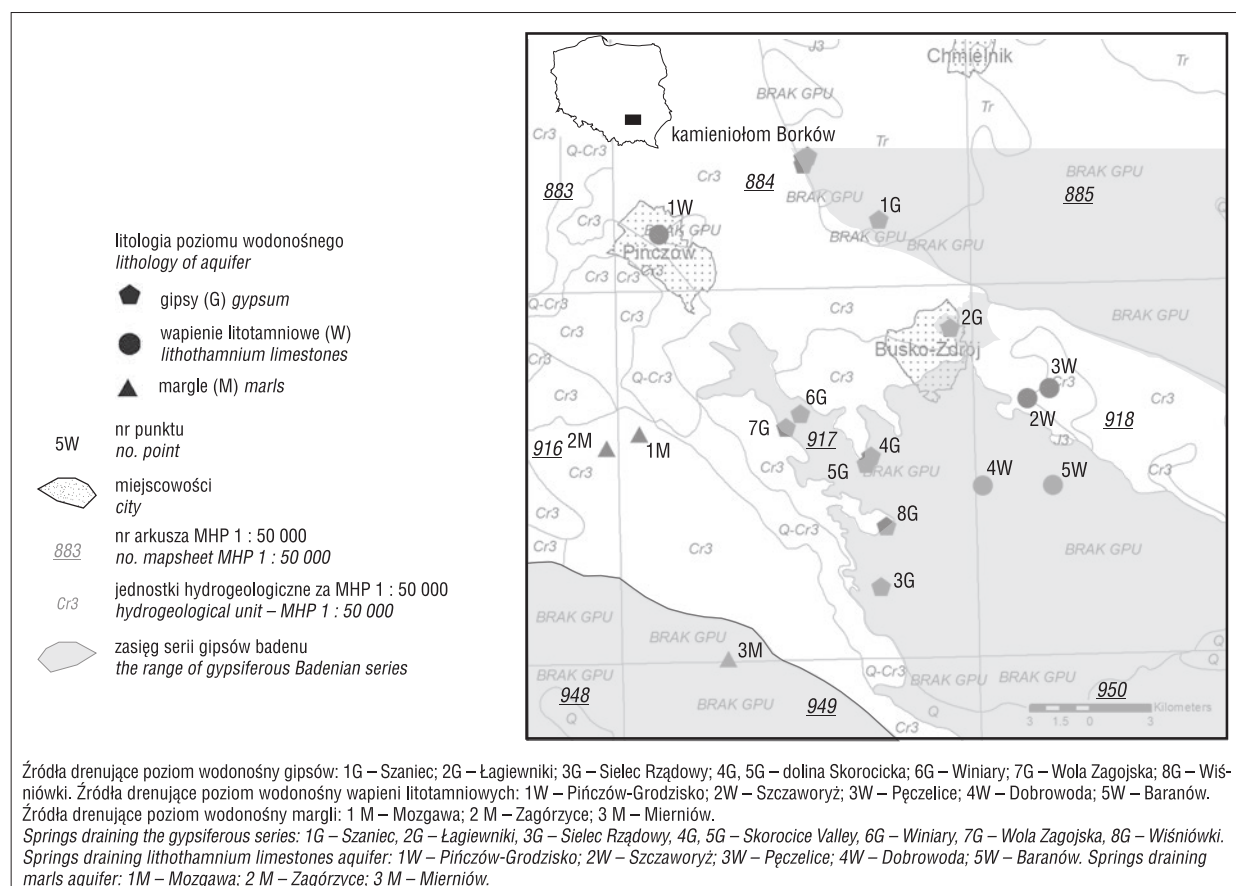
Rozpatrywany obszar jest położony na pograniczu struktur młodoalpejskich – niecki miechowskiej i brzeźnej części zewnętrznego zapadliska przedkarpackiego (Pożaryski, 1974). W zasięgu wydzielonego obszaru górotwór jest zarówno sfałdowany, jak i objęty tektoniką dysjunktywną. Utwory czwartorzędu, o zróżnicowanej miąższości i wykształceniu litologicznym, pokrywają utwory starszego podłoża. Osady sarmatu reprezentują ility, piaski i piaskowce (na NW od Buska-Zdroju) oraz ility krakowieckie z wkładkami mułowców i piaskowców. Osady badenu, wykształcone jako utwory płytkowodne, częściowo w facji lagunowej, są nieciągłe na skutek procesów erozyjnych. Warstwy ewaporatowe sedymentowały w facji siarczano-węglanowej. Są one reprezentowane przez gipsy oraz ility, piaski, margle i wapienie zalegające nieciągłe na utwo-

rach kredy górnej (Jurkiewicz & Woiński, 1980) o miąższości od kilkunastu do ok. 800 m, wykształconych w facji węglanowej, a w swej spągowej części – piaskowcowej (cenoman).

Zgodnie z regionalizacją hydrogeologiczną słodkich wód podziemnych i wód zmineralizowanych Polski, opiswany obszar jest zlokalizowany w ramach hydrostruktury zapadliska przedkarpackiego (Paczyński & Sadurski, 2007). Położenie obszaru badań na Mapie Hydrogeologicznej Polski 1 : 50 000 przedstawiono na rycinie 1. W profilu hydrogeologicznym występują piętra wodonośne: czwartorzędu, neogenu i kredy. Piętro wodonośne czwartorzędu, reprezentowane przez osady piaszczyste i piaszczysto-żwirowe fluwioglacjalne, glacialne oraz rzeczne, charakteryzuje się zróżnicowanymi warunkami hydrogeologicznymi. Piętro wodonośne neogenu jest reprezentowane przez izolujący kompleks ility z wkładkami i laminami piasków i mułków, lokalnie gipsów i wapieni. W profilu geologicznym lagunowych osadów badenu występuje seria osadów chemicznych złożona z margli, wapieni, anhydrytów i gipsów, reprezentująca typ zbiornika szczelinowego lub szczelinowo-krasowego (Rózkowski i in., 2011). W rejonie Szczaworyża i w rejonie Pińczowa (region nidziański – XVIII) w wapieniach litotamniowych Kowalczevska (1981) wyróżniła użytkowy poziom wód podziemnych. Poziom wodonośny górnokredowy, o charakterze szczelinowym, jest związany z utworami węglanowo-marglistymi. A. Rózkowski i J. Rózkowski (2010) przyjęli założenie, zgodnie z teorią Totha (1995), że w niecce miechowskiej, podobnie jak w innych basenach sedymentacyjnych, wody znajdują się w hydraulicznej więzi, niezależnie od głębokości występowania ośrodka skalnego i jego przepuszczalności, tworząc jeden grawitacyjny regionalny system przepływu. Strefy dyslokacji o regionalnych założeniach stanowią podstawę pośredniego i regionalnego

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; krzysztof.jozwiak@pgi.gov.pl

² Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; jacek.rozkowski@gmail.com.



Ryc. 1. Lokalizacja badanych punktów na Mapie hydrogeologicznej Polski 1 : 50 000
Fig. 1. Location of examined points on the Hydrogeological Map of Poland 1 : 50 000

drenażu (dotyczy to zwłaszcza dolin Wisły i Nidy). W zasięgu pośredniego systemu przepływu mieszczą się przepływy lokalne, obejmujące płytkie poziomy wodonośne położone na głębokości do kilkudziesięciu metrów. Podstawą drenażu wspomnianych lokalnych systemów przepływu są mniejsze ciekły, drożne strefy dyslokacji oraz przepuszczalne utwory podłoża (Rózkowski & Rózkowski, 2010).

METODY BADAŃ

W celu rozpoznania rozkładu przestrzennego i zakresu występowania mikrośladników w wodach podziemnych w obrębie przypowierzchniowych systemów krążenia Niecki Nidziańskiej w kwietniu 2011 r. wykonano opróbowanie w 17 punktach badawczych o stałych wypływach wody, nie mniejszych niż 1 dm³/s. Opróbowano wody podziemne drenujące poziom wodonośne neogenu (środowisko gipsów i wapieni litotamniowych) oraz kredy górnej (środowisko margli). Wody z utworów gipsowych opróbowano w 8 źródłach (Szaniec, Łagiewniki, Sielec Rządowy, Skorocice – dwa wypływy, Winiary, Wola Zagojska i Wiśniówki) oraz dwóch punktach na terenie kamieniołomu Borków. Wody ze źródeł drenujących poziom wapieni litotamniowych opróbowano w 5 lokalizacjach: Pińczów-Grodzisko, Szczaworyż, Pęczelice, Dobrowoda i Baranów. Pozostałe 3 punkty poboru wód zlokalizowano w obrębie występowania wychodni margli górnokredowych (senon) – w Mozgawie, Zagórzycach i Miernowie (ryc. 1).

Bezpośrednio w terenie dokonywano pomiaru nietrwałych parametrów fizykochemicznych: temperatury, prze-

wodności elektrolitycznej właściwej (PEW), odczynu (pH), potencjału redoks (Eh) oraz zawartości rozpuszczonego tlenu w wodzie (O₂). Podane w dalszej części artykułu wartości Eh są przeliczone do elektrody standardowej.

Próbki wody pobierano do pojemników polietylenowych. Próbki do badań kationów filtrowano przy użyciu celulozowego filtra membranowego (φ 0,45 μm) i zakwaszono stężonym HNO₃ (do pH ok. 1). Badania stężeń mikrośladników w wodach podziemnych Niecki Nidziańskiej wykonano w laboratorium Acme Analytical Laboratories w Vancouver w Kanadzie metodą spektrometrii mas ze wzbudzeniem w indukcyjnie sprzężonej plazmie (ICP-MS) oraz spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w indukcyjnie sprzężonej plazmie (ICP-AES). Granice oznaczalności poszczególnych mikrośladników załączono w tabeli 1.

WYNIKI BADAŃ

Badane w kwietniu 2011 r. wody serii gipsonośnej badenu Niecki Nidziańskiej są wodami o mineralizacji sięgającej do 2,2 g/dm³. Dominującym typem hydrogeochemicznym jest SO₄-Ca. Wody te są wodami głównie słabo zasadowymi (pH 6,97–7,34), o zawartości tlenu (O₂) >5 mg/dm³ i Eh zawierającym się w zakresie 355–427 mV. Wody krążące w wapieniach litotamniowych charakteryzują się mineralizacją 0,4–0,7 g/dm³ i typem hydrogeochemicznym przeważnie HCO₃-Ca. Wody te są wodami słabo kwaśnymi i słabo zasadowymi (pH 6,71–7,34), o zawartości tlenu powyżej 6,9 mg/dm³ i Eh zawierającym się w za-

Tab. 1. Zakres występowania mikrośladników w wodach podziemnych lokalnych systemów przepływu w utworach siarczanowych i węglanowych Niecki Nidziańskiej**Table 1.** The range of distribution of minor elements in groundwater in local systems in the sulphate and carbonate rocks of Nida Basin

Element hydrogeochemiczny <i>Hydrogeochemical element</i>	Gipsy badenu <i>Gypsum of Neogene</i>	Wapień litotamniowe <i>Lithothamnium limestones of Neogene</i>	Margle senonu <i>Marls of Upper Cretaceous</i>	Granica oznaczalności – laboratorium ACME <i>Limit of quantification – ACME laboratory</i>	Tło hydrogeochemiczne <i>Hydrogeochemical background</i>	Stężenia pierwiastków <i>Concentration of the element</i>	
	[$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	A [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	B [% wag]	C [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]
Ag	0,025–0,060	0,025–0,100	0,030–0,530	0,05	0–1,0 ^a	X	0,1–1,0
Al	4–18	4–7	5–44	1	50–100 ^a	VII	10000
As	0,50–9,30	0,60–1,60	0,03–0,70	0,5	0,05–20 ^a	IX	1
B	50–114	32–83	19–31	5	10–500 ^a	VIII	20
Ba	9–38	32–121	20–31	0,05	10–300 ^a	VII	90
Br	28–301	28–76	99–196	5	0–100 ^b	VII	8
Be	0,60–5,06	–	–	0,05	0–0,05 ^a	X	0,5
Cd	0,90–5,10	1,20–3,80	0,78–1,60	0,05	0,01–0,50 ^a	X	0,1
Co	0,6–0,9	0,03–0,09	0,02–0,06	0,02	0–1,0 ^a	IX	1
Cr	0,6–1,0	0,6–3,0	0,7–1,0	0,5	0,1–10 ^a	VIII	10
Cu	6,6–14,0	1,1–2,9	1,1–3,9	0,1	1–20 ^a	VIII	5
Fe	0,05–0,20	<10	<10–52	10	20–5000 ^a	VII	9000
Hg	<0,1–0,2	0,05–0,2	0,2	0,1	0,03–1,00 ^a	IX	0,3–0,4
Li	10,7–46,9	8,7–34	3,1–10,6	0,1	0–50 ^b	VIII	5
Mn	0,3–2,7	0,36–0,69	0,28–1,7	0,05	10–400 ^a	VII	500
Mo	2,0–38,8	0,6–1,8	0,2–1,9	0,1	0–3 ^a	IX	0,4
Ni	0,05–0,20	0,1–1,2	0,3–1,4	0,2	1–5 ^a	VIII	20
Pb	0,025–0,190	0,05–0,60	0,05–2,30	0,1	1–10 ^a	IX	5
Sb	<0,05–0,20	0,06–0,12	0,06–0,32	0,05	0–1 ^a	IX	0,1–1,0
Se	<0,5–5,2	0,025–1,500	0,03–2,90	0,5	0,01–5,00 ^a	IX	0,03
Sr	4120–12480	348–1186	341–1091	0,01	5–50 ^b	VII	600
Tl	0,1–2,7	0,005–0,04	–	0,01	0–0,01 ^a	–	0,05
V	<0,2–2,7	0,1–0,7	0,5–1,6	0,2	0,1–4,0 ^a	IX	15
W	0,02–0,63	0,01–0,29	0,09–0,11	0,02	–	XI	1,5
Zn	3,0–5,8	0,25–4,1	0,25–11,1	0,5	5–50 ^a	VII	20
Zr	<0,02–0,16	0,01–0,06	0,01–0,12	0,02	–	IX	20

A: ^a tło hydrogeochemiczne, stężenia dla typowych naturalnych wód podziemnych w Polsce (Witczak i in., 2013); ^b najczęściej spotykane stężenia w niskozmineralizowanych wodach podziemnych w strefie utleniającej (Macioszczyk, 1987); B – stężenia pierwiastków występujących w hydrosferze, wody podziemne niskozmineralizowane (Szwarcew, 1998); % wagowy: II 10^{-1} – 10^0 ; III 10^0 – 10^{-1} ; IV 10^{-1} – 10^{-2} ; V 10^{-2} – 10^{-3} ; VI 10^{-3} – 10^{-4} ; VII 10^{-4} – 10^{-5} ; VIII 10^{-5} – 10^{-6} ; IX 10^{-6} – 10^{-7} ; X 10^{-7} – 10^{-8} ; XI 10^{-8} – 10^{-9} ; C – udział pierwiastków głównych (Fe, Al), pobocznych i akcesorycznych w skałach węglanowych, głównie w wapieniach (Polański, 1988).

A: ^a hydrogeochemical background, typical concentrations for natural groundwater in Poland (Witczak et al., 2013); ^b the most common concentration in poor mineralized of groundwater in the zone of oxidation (Macioszczyk, 1987); B – concentrations occurring elements in the hydrosphere, the low mineralized of groundwater (Szwarcew, 1998); % by weight: II 10^{-1} – 10^0 ; III 10^0 – 10^{-1} ; IV 10^{-1} – 10^{-2} ; V 10^{-2} – 10^{-3} ; VI 10^{-3} – 10^{-4} ; VII 10^{-4} – 10^{-5} ; VIII 10^{-5} – 10^{-6} ; IX 10^{-6} – 10^{-7} ; X 10^{-7} – 10^{-8} ; XI 10^{-8} – 10^{-9} ; C – the share of major elements (Fe, Al), secondary and less frequent in carbonate rocks, mainly in limestones (Polański, 1988).

kresie 383–394 mV. Wody ze środowiska margli senonu mają mineralizację podobną do wód krążących w wapieniach litotamniowych (0,5–0,6 g/dm³) i typ hydrogeochemiczny HCO₃–Ca. Wody te są słabo zasadowe (pH 7,14–7,19), zawierają powyżej 5,2 mg/dm³ rozpuszczonego tlenu, a ich Eh wynosi 341–398 mV.

Przedstawiona charakterystyka cech hydrochemicznych badanej populacji wód podziemnych świadczy o otwartości badanego systemu hydrogeologicznego na wpływy atmosferyczne oraz ograniczone powiązania z głębszymi systemami przepływu. W badanych punktach prawdopodobnie nie zachodzi więc proces mieszania się

wód, a generalna składowa przepływu jest ukierunkowana pionowo, w głąb płytkich systemów wodonośnych.

Wśród badanych mikrośladników najwyższe stężenia w środowisku wód podziemnych stwierdzono dla strontu. W wodach poziomu gipsowego jego zawartość wahała się od 4120 do 12 480 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. O rząd niższe zawartości Sr w wodzie występowały w utworach węglanowych (wapień i margle) – 341–1186 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (tab. 1).

Znacząco niższe stężenia przyjmowały pozostałe mikrośladniki w wodach poszczególnych poziomów wodonośnych. Względnie wysokie zawartości, wahające się od ok. 4 do 301 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, zanotowano dla: Al, B, Ba i Br (tab. 1).

Poza Al wymienione pierwiastki są zaliczane do migrantów ruchliwych i bardzo ruchliwych w środowisku. Al występuje w stężeniach nieprzekraczających $44 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, przy czym nie ma wyraźnego powiązania poziomu przyjmowanych stężeń Al do typu ośrodka skalnego. Wysokie zawartości B są charakterystyczne w zwietrzelinach wykształconych na skałach morskich. Dlatego też, najwyższe zawartości B stwierdzono w wodach poziomu gipsowego (maksymalnie $114 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). W środowiskach wodnych wapieni litotamniowych i margli senonu jego zawartość maksymalna była niemal o połowę niższa. Dużą zawartość Ba należy wiązać z jego szybkim wytrącaniem w postaci siarczanów i węglanów. Stosunkowo wysoka podatność na rozpuszczanie skał węglanowych i siarczanowych skutkuje, w obrębie badanych środowisk, obecnością Ba w wodach podziemnych w ilości od 9 do $121 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, przy czym wartości maksymalne, stwierdzone w poziomie wodonośnym wapieni litotamniowych, są ok. 3–4 razy wyższe niż w wodach z gipsów i margli. Szczególną ruchliwością wykazuje Br, którego udział (% wag.) w niskozminalizowanych wodach podziemnych jest zaledwie o 1 rząd niższy niż w litosferze. Najwyższe zawartości Br odnotowano w wodach z utworów siarczanowych – 28–301 (tab. 1).

Stwierdzono istotną obecność w badanych wodach podziemnych słabo ruchliwego Li. Na obszarze Niecki Nidziańskiej w wodach podziemnych z gipsów i wapieni litotamniowych zakres występowania był zbliżony i wynosił $8,7\text{--}46,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, najniższe stężenia Li odnotowano w wodach podziemnych z margli senonu (do $10,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). W podobnych stężeniach występuje w środowisku wodnym gipsów ruchliwy migrant Mo ($2,0\text{--}38,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), choć jego zawartość w litosferze jest o rząd niższa niż Li. W poziomach wodonośnych skał węglanowych stężenia Mo są zdecydowanie niższe ($0,2\text{--}1,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) (tab. 1).

Dużą zmienność w środowisku wodnym margli senonu wykazuje stężenie Fe ($<10\text{--}52 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), podczas gdy w środowisku wodnym skał neogenu nie przekraczało $0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

W wyróżnionych poziomach wodonośnych płytkich systemów krążenia do pierwiastków mających w wodach stężenie maksymalnie do kilku $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ należą: Cr, Hg, Se,

Cd, Sb, V. W wodach z utworów gipsowych odnotowano wyższe stężenia As, Co, Tl i W niż w wodach zawartych w skałach węglanowych. Z kolei w wodach podziemnych ze skał węglanowych zaobserwowano wyższe niż w skałach gipsowych stężenia Ni, Pb (tab. 1).

W celu oszacowania intensywności ługowania mikroskładników ze środowiska przyrodniczego Niecki Nidziańskiej, porównano stężenia wybranych elementów w wodach opadowych i wodach drenowanych źródłami. Założono, że mikroskładniki mogą być odprowadzane z wodami infiltracyjnymi z powierzchni terenu i z utworów nadkładu. W opadach badano stężenia: Zn, Cu, Fe, Pb, Cd, Ni, Cr, Mn (Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i depozycji zanieczyszczeń do podłoża) – są to migranty mało ruchliwe lub bezwładne w rozpatrywanym środowisku wód podziemnych. Stąd wyniki charakterystyki występowania wybranych składników mają ograniczony zakres. Z tego względu zastosowano prosty schemat obliczeniowy.

Dla każdego typu skał obliczono teoretyczną wartość stężenia. Jako poziom odniesienia przyjęto różnicę między stężeniami jonów chlorkowych w opadzie i w wodach podziemnych w danym typie skał. Do obliczeń przyjęto zawartość jonów chlorkowych obecnych w badanych wodach oraz w opadzie (na podstawie Monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża). W marcu 2011 r. zawartość chlorków w opadzie wyniosła $19,6 \text{ mg}/\text{dm}^3$, podczas gdy w wodach z: [1] gipsów – $31,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$, [2] wapieni litotamniowych – $36,8 \text{ mg}/\text{dm}^3$ oraz [3] margli – $40,3 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Zatem załączenie opadu wyniosło odpowiednio: [1] 62%, [2] 87%, [3] 100%.

W tabeli 2 przedstawiono średnie miesięczne stężenie wybranych elementów w opadzie atmosferycznym w marcu 2011 r. (Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i depozycji zanieczyszczeń do podłoża) oraz w wodach źródeł drenujących płytkie poziomy wodonośne skał siarczanowych i węglanowych Niecki Nidziańskiej w kwietniu 2011 r.

Porównanie zawartości stężeń wybranych mikroskładników w opadzie do ich zawartości w wodach podziem-

Tab. 2. Wartości średnie stężeń wybranych elementów badanych w opadach oraz w wodach podziemnych Niecki Nidziańskiej
Table 2. The average of concentrations chosen trace elements in the precipitation and in the groundwater of Nida Basin

Pierwiastek Elements	Marzec 2011 r. March 2011			Kwiecień 2011 r. April 2011					
	opad atmosferyczny precipitation			gipsy gypsum		wapienie litotamniowe lithothamnium limestones		margle marls	
	min	max	średni	średni	A*	średni	A*	średni	A*
	[$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]			[$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	[%]	[$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	[%]	[$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	[%]
Zn	96	1680	888	4,4	0,5	2,175	0,240	0,065	0,010
Cu	9,30	18,40	13,85	10,3	74,4	2,00	14,44	2,50	18,05
Fe	30	486	258	0,12	0,05	10,00	3,88	31,00	12,02
Pb	1,3	44,5	22,9	0,11	0,47	0,325	1,420	1,175	5,130
Cd	0,45	0,79	0,62	3,00	483,87	2,50	403,22	1,19	191,93
Ni	0,8	1,0	0,9	0,125	13,890	0,65	72,22	0,85	94,44
Cr	0,37	3,50	1,94	0,80	41,34	1,80	93,02	0,85	43,93
Mn	10,70	85,00	47,85	1,50	3,13	0,525	1,100	0,99	2,07

* Procentowy stosunek średniego stężenia elementu w wodach podziemnych do jego średniego stężenia w opadach.

* The percentage ratio of the average concentration of the element in groundwater to its average concentration in rainfall.

nych wskazuje, że w badanym okresie spośród 8 pierwiastków jedynie Cd jest elementem silnie ługowanym ze środowiska przyrodniczego. Ługowaniu w ograniczonym zakresie mogą podlegać: w środowisku siarczanowym – Cu, w środowisku węglanowym – Ni, w środowisku wapieni litotamniowych – Cr (tab. 2). W pozostałych przypadkach badane elementy są zatrzymywane w obiegu.

PODSUMOWANIE

1. Zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych i składu chemicznego wód podziemnych w rejonie Niecki Nidziańskiej wynika z wykształcenia litologicznego ośrodka skalnego (gipsy, wapień, margle), stopnia izolacji poziomu wodonośnego oraz głębokości systemu krążenia wód. W lokalnych systemach przepływu, reprezentujących środowisko utleniające mineralizacja wód serii gipsonośnej badanu o typie hydrochemicznym $\text{SO}_4\text{-Ca}$ sięga powyżej $2,0 \text{ g/dm}^3$, w ośrodku węglanowym o typie hydrochemicznym $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ lub $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ wynosi $0,4\text{--}0,7 \text{ g/dm}^3$. Nie obserwuje się istotnego zróżnicowania chemizmu wód w środowisku skał węglanowych Niecki Nidziańskiej w płytkich systemach krążenia.

2. Wśród mikrośladników będących bardzo ruchliwymi i ruchliwymi migrantami w środowisku utleniającym, zasadowym płytkich systemów krążenia Niecki Nidziańskiej Br, Sr i Mo przyjmują wyższe stężenia w wodach podziemnych w skałach siarczanowych niż w skałach węglanowych, natomiast występujące w znikomych stężeniach Se i V we wszystkich rodzajach skał przyjmują podobne stężenie ($<5,2 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$). Wśród migrantów mało ruchliwych w środowisku utleniającym zasadowym płytkich systemów krążenia Niecki Nidziańskiej w wodach poziomu gipsowego obserwuje się wyższe stężenie Cu, As, Co, Tl i W. Z kolei w wodach występujących w środowisku skał węglanowych wyższe stężenie mają Ba, Zn, Ni, Pb.

3. Podwyższone stężenie Sr w porównaniu z typowymi naturalnymi wodami podziemnymi zaobserwowano we wszystkich badanych poziomach wodonośnych. Populację podwyższonych stężeń mikrośladników odnotowano głównie w wodach poziomu gipsowego (Br, Be, Cd, Mo, Tl), podrzędnie w poziomie wodonośnym margli (Br, Cd i w poziomie wapieni litotamniowych Cd), co potwierdza analiza intensywności wylugowywania Cd z badanego środowiska geologicznego. Odnotowano również niższy zakres stężenia Al w badanych wodach podziemnych w porównaniu do typowych naturalnych wód podziemnych. Ponadto niższy zakres stężeń Fe, Mn, Pb, Zn występował głównie w środowisku skał neogeńskich.

4. W odniesieniu do mikrośladników, których stężenia nie przekraczają zwykle $1 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$, biorąc pod uwagę granice oznaczalności, trudno jest jednoznacznie wskazać genezę w różnicach stężeń mikrośladników. W badanych wodach, w całym zbiorze mikrośladników aż 36% popu-

lacji danych przyjmuje wartości niższe od granicy oznaczalności.

5. Analiza zmian stężenia mikrośladników w wodach otwartych systemów krążenia, w których opady są dominującym elementem zasilania źródeł, wymaga dodatkowych badań mineralogicznych szkieletu skalnego. Badania powinny koncentrować się zarówno na zawartości mikrośladników w matrycy skalnej, jak i na obecności ich w kompleksie sorpcyjnym. W tym zakresie należałoby stosować 5- lub 6-stopniową ekstrakcję sekwencyjną w celu uzyskania informacji pozwalającej na poznanie form występowania metali, ich pochodzenia, sposobu związania ze składnikami matrycy skalnej oraz możliwościami uruchamiania i transportu (Galbarczyk-Gąsiorowska, 2005).

6. Jednym z aspektów badania zróżnicowania stężeń mikrośladników w złożonym systemie hydrogeologicznym, jakim jest m.in. Niecka Nidziańska, jest ocena łączności hydraulicznej wód związanych z różnymi litostratygraficznie poziomami wodonośnymi. Może to pozwolić na przybliżoną ocenę intensywności mieszania się wód różnych systemów krążenia oraz ocenę potencjalnych zmian chemizmu wód podziemnych.

LITERATURA

- GALBARCZYK-GASIOROWSKA L. 2005 – Migracja pierwiastków ziem rzadkich w strefie hiperogenicznej na obszarze masywu Karkonoszy, [rozp. doktor.], Wyd. Geol. UW.
- JÓŹWIAK K., ANDREJCZUK V. & RÓŹKOWSKI J. 2008 – Uwarunkowania geogeniczne rozpuszczania skał gipsowych w zlewni potoku Skorocickiego (Niecka Nidy) w świetle modelowania hydrogeochemicznego. [W:] Mat. 42. Symp. Speleolog. Tarnowskie Góry 24–26.10.2008 r.: 67–68.
- JURKIEWICZ H. & WOJŃSKI J. 1980 – Objąsnienia do Mapy Geologicznej Polski 1 : 200 000, ark. Tarnów. Inst. Geol., Warszawa.
- KONDRACKI J. 2009 – Regiony fizycznogeograficzne Polski. PWN. Warszawa.
- KOWALCZEWSKA G. 1981 – Mapa Hydrogeologiczna Polski w skali 1 : 200 000, ark. Tarnów (66). Wyd. Geol., Warszawa.
- MACIOSZCZYK A. 1987 – Hydrogeochemia. Wyd. Geol. Warszawa.
- MACIOSZCZYK A. & DOBRZYŃSKI D. 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. PWN, Warszawa.
- MONITORING chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża. Materiały PMŚ. www.gios.gov.pl.
- PACZYŃSKI B. & SADURSKI A. (red.) 2007 – Hydrogeologia regionalna Polski. T. I, II. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- POLANSKI A. 1988 – Podstawy geochemii. Wyd. Geol. Warszawa.
- POŻARYSKI W. 1974 – Budowa geologiczna Polski. T. 4. Niecka Nidziańska. Wyd. Geol., Warszawa: 316–371.
- RÓŹKOWSKI A. & RÓŹKOWSKI J. 2010 – Pochodzenie mineralizacji wód siarczkowych Buska – ich paleogeneza. [W:] Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju (red. R. Lisik). Wyd. XYZ. Kielce: 151–184.
- RÓŹKOWSKI J., JÓŹWIAK K. & ANDREJCZUK V. 2011 – Chemizm wód podziemnych serii gipsonośnej badanu w północnej części zapadliska przedkarpacciego. Biul. Państw. Inst. Geol., 445 (XII/2): 573–583.
- SZWARCEW S.I. 1998 – Gidrogeochimija. Nauka. Nowosybirsk.
- TOTH J. 1995 – Hydraulic continuity in large sedimentary basins. Hydrogeol. J., 3 (4): 4–16.
- WITCZAK S., KANIA J. & KMIECIK E. 2013 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Warszawa, Bibl. Monitoringu Środowiska, PIOŚ.