

## SKŁAD CHEMICZNY WÓD W UTWORACH SIARCZANOWYCH I WĘGLANOWYCH NEOGENU I KREDY W REJONIE NIECKI NIDZIAŃSKIEJ

### WATER CHEMISTRY IN THE NEOGENE AND CRETACEOUS SULPHATE AND CARBONATE ROCKS OF THE NIDA BASIN AREA

JACEK RÓŻKOWSKI<sup>1</sup>, KRZYSZTOF JÓŹWIAK<sup>2</sup>, ANNA CHWALIK-BOROWIEC<sup>3</sup>

**Abstrakt.** W publikacji przedstawiono wyniki badań chemizmu wód podziemnych występujących w rejonie Niecki Nidziańskiej wykonanych w kwietniu 2011 r. Wody serii gipsonośnej badenu, reprezentujące lokalne systemy przepływu, mają mineralizację powyżej 2,00 g/dm<sup>3</sup>, a ich typ hydrochemiczny to SO<sub>4</sub>-Ca; wody ze źródeł ascenzyjnych, reprezentujące pośredni system przepływu, mają mineralizację 8,00–11,00 g/dm<sup>3</sup> i są typu Cl-SO<sub>4</sub>-Na; wody krążące płytko: w wapieniach litotamniowych badenu mają mineralizację 0,40–0,70 g/dm<sup>3</sup> i są typu HCO<sub>3</sub>-Ca, a w marglach górnokredowych – mają mineralizację 0,50–0,60 g/dm<sup>3</sup>, a ich typy hydrochemiczne to HCO<sub>3</sub>-Ca i HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg. W badanych wodach podziemnych w najwyższym stężeniu spośród mikrośladników występują Sr (0,34–12,48 mg/dm<sup>3</sup>), Br (28,00–301,00 µg/dm<sup>3</sup>), Ba (9,00–121,00 µg/dm<sup>3</sup>) i Li (3,10–46,90 µg/dm<sup>3</sup>), niższe są stężenia Al, Cu, Sc, U, Rb, Mo i Zn (<0,50–44,00 µg/dm<sup>3</sup>).

**Słowa kluczowe:** skład chemiczny wód, gipsy, skały węglanowe, Niecka Nidziańska.

**Abstract.** The paper presents the results of groundwater chemistry research in the Nida Basin carried out in April 2011. Water from the Badenian gypsum series represents local flow systems. Its mineralization is more than 2.00 g/dm<sup>3</sup> and the hydrochemical type is SO<sub>4</sub>-Ca. Ascending springs represent an intermediate flow system. Their mineralization is 8.00–11.00 g/dm<sup>3</sup> and the hydrochemical type is Cl-SO<sub>4</sub>-Ca. Chemistry of water circulating in shallow flow systems differs depending on lithology; in Badenian lithotamniium limestones the mineralization is 0.40–0.70 g/dm<sup>3</sup>, and the hydrochemical type is HCO<sub>3</sub>-Ca, and in Upper Cretaceous marls the mineralization is 0.50–0.60 g/dm<sup>3</sup>, and the hydrochemical types are HCO<sub>3</sub>-Ca and HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg. The trace elements that occur at highest concentration in the studied groundwaters include Sr (0.34–12.48 mg/dm<sup>3</sup>) and then Br (28.00–301.00 µg/dm<sup>3</sup>), Ba (9.00–121.00 µg/dm<sup>3</sup>) and Li (3.10–46.90 µg/dm<sup>3</sup>); subordinarily there are also: Al, Cu, Sc, U, Rb, Mo and Zn (<0.50–44.00 µg/dm<sup>3</sup>).

**Key words:** water chemistry, gypsum series, carbonate rocks, Nida Basin.

## WSTĘP

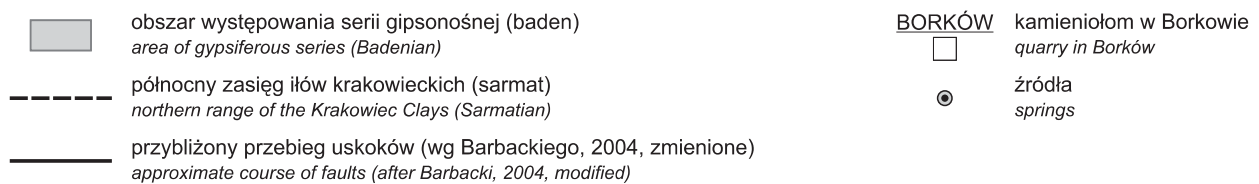
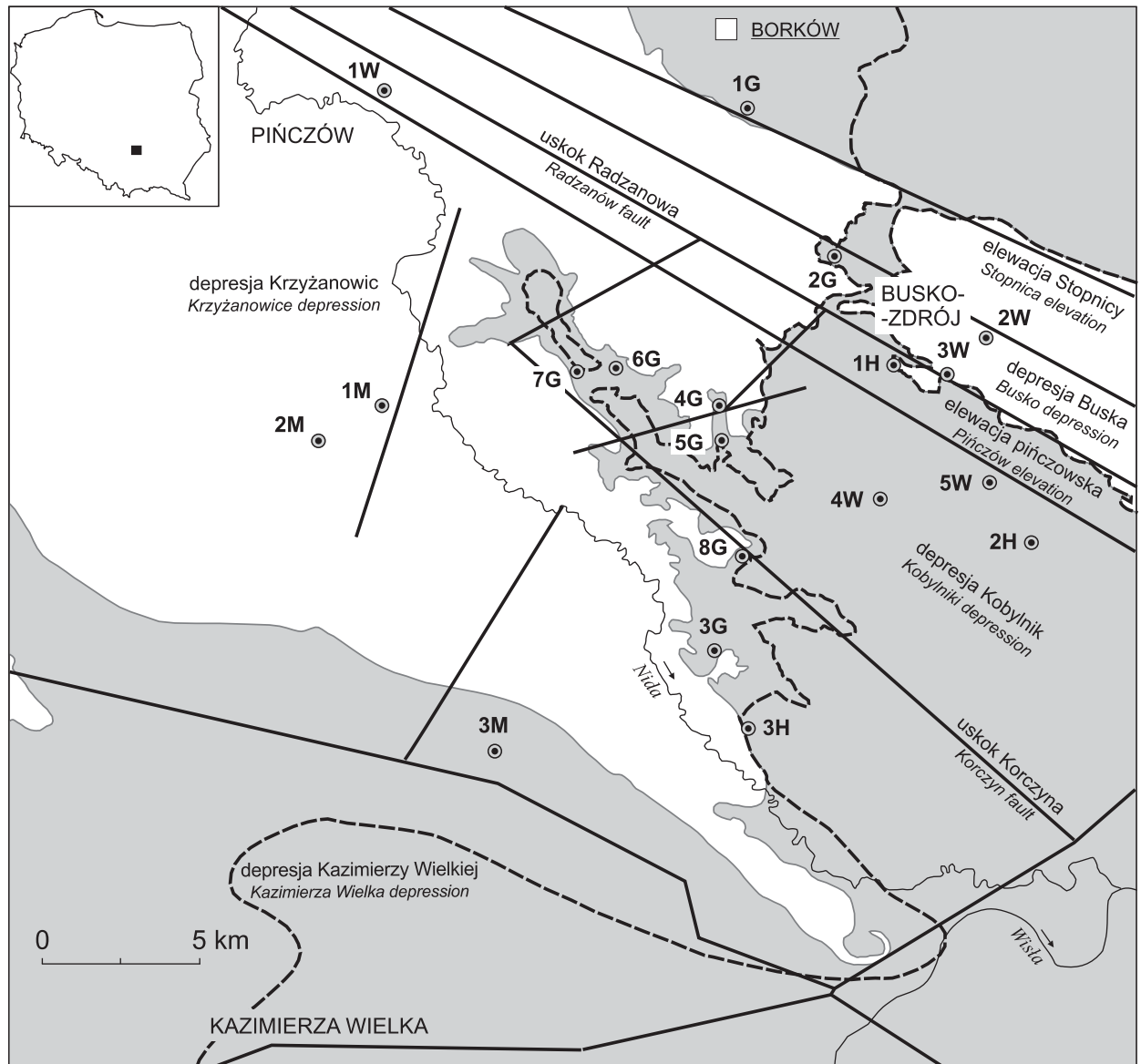
W artykule przedstawiono wyniki badań zmienności stężenia makro- i mikrośladników występujących w wodach z poziomów wodonośnych neogenu i kredy w rejonie Niecki

Nidziańskiej. Badania wykonano w 2011 r., były one kontynuacją badań przeprowadzonych przez autorów w krasie gipsowym Niecki Nidziańskiej w latach 2003–2007 (Chwalik,

<sup>1</sup> Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; e-mail: jacek.rozkowski@gmail.com.

<sup>2</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: kjozw@pgi.gov.pl.

<sup>3</sup> Zespół Świętokrzyskich i Nadnidziańskich Parków Krajobrazowych, Krzyżanowice Średnie 14, 28-400 Pińczów; e-mail: achwalik@wp.pl.



Źródła drenujące serię gipsożelną badenu: 1G – Szaniec, 2G – Łagiewniki, 3G – Sielec Rządowy, 4G, 5G – Skorocice, 6G – Winiary, 7G – Wola Zagojska, 8G – Wiśniówki

Springs draining the gypsiferous Badenian series: 1G – Szaniec, 2G – Łagiewniki, 3G – Sielec Rządowy, 4G, 5G – Skorocice, 6G – Winiary, 7G – Wola Zagojska, 8G – Wiśniówki

Źródła ascenzyjne, siarkowodorowe: 1H – Owczary, 2H – Gadawa, 3H – Szczerbaków

Ascending springs with  $H_2S$  presence: 1H – Owczary, 2H – Gadawa, 3H – Szczerbaków

Źródła drenujące poziom wodonośny wapieni litotamniowych badenu: 1W – Pińczów-Grodzisko, 2W – Szczaworyż, 3W – Pęczelice, 4W – Dobrowoda, 5W – Baranów

Springs draining Badenian lithotamium limestones aquifer: 1W – Pińczów-Grodzisko, 2W – Szczaworyż, 3W – Pęczelice, 4W – Dobrowoda, 5W – Baranów

Źródła drenujące poziom wodonośny margli kredy górnej: 1M – Mozgawa, 2M – Zagórzycze, 3M – Miernów

Springs draining Upper Cretaceous marls aquifer: 1M – Mozgawa, 2M – Zagórzycze, 3M – Miernów

**Fig. 1. Lokalizacja badanych źródeł i kamieniołomu w Borkowie na tle budowy geologicznej rejonu Nida Nidziańskiej (wg J. Rózkowskiego, A. Rózkowskiego, 2010, zmienione)**

Location of examined springs and Borków quarry on the background of geological structure of Nida Basin area (after J. Rózkowski, A. Rózkowski, 2010, modified)

2006; J. Rózkowski i in., 2006, 2011; Józwiak i in., 2008; J. Rózkowski, A. Rózkowski, 2010; Bzowska i in., 2011). Opróbowane wody z poziomu wodonośnego gipsów reprezentują lokalny, płytki system krążenia i pośredni system krążenia (źródła ascenzyjne w Owczarach i w Gadawie). Wody z poziomów wodonośnych wapieni litotamniowych badanu i margli kredy górnej reprezentują płytki system krążenia. Charakterystykę wód podziemnych w płytkich systemach krążenia w utworach neogenu oraz kredy w rejonie Buska-Zdroju przedstawiono m.in. w publikacjach Krawczyka i in. (1999), Herman i Gągola (2000), J. Rózkowskiego i A. Rózkowskiego (2010). W rejonie badań podstawę drenażu pośredniego systemu przepływu stanowią dolina Nidy

oraz występujące w jej sąsiedztwie strefy regionalnych dyslokacji tektonicznych. W zasięgu pośredniego systemu krążenia mieszczą się przepływy lokalne w utworach czwartorzędu, badanu i kredy. Obejmują one płytkie poziomy wodonośne, położone na głębokości do kilkudziesięciu metrów. Zasilanie tych poziomów odbywa się poprzez infiltrację wód atmosferycznych. Podstawą drenażu lokalnych systemów przepływu są mniejsze ciekie, drożne strefy dyslokacji i przepuszczalne utwory podłoża. Skład chemiczny badanych wód podziemnych w rejonie Niecki Nidziańskiej przeanalizowano na tle składu mineralnego skał zbiornikowych oraz możliwości migracji pierwiastków z geosfery do środowiska wodnego.

## METODY BADAŃ

W kwietniu 2011 r. wykonano terenowe badania właściwości fizykochemicznych wód występujących w środowisku krasowym Niecki Nidziańskiej, a także opróbowano wody w 17 źródłach i w kamieniołomie gipsów w Borkowie. Wody z poziomu wodonośnego gipsów badano w kamieniołomie w Borkowie (na poziomie II – z wypływu ascenzyjnego w rowie odwadniającym oraz z wypływu ze skarpy; na poziomie I – z rzepia) oraz w źródłach w miejscowościach: Szaniec, Łagiewniki, Owczary, Sielec Rządowy, Wiśniówki, Gadawa, Skorocice (dwa wypływy), Winiary i Wola Zagajska. Wody z poziomu wodonośnego wapieni litotamniowych badano w źródłach w Pińczowie-Grodzisku, Szczaworyżu, Pęczelicach, Dobrowodzie i Baranowie, a z poziomu wodonośnego górnokredowego – w Mozgawie, Zagórzycach i Miernowie (fig. 1).

Ponadto do badań mineralogicznych z dziewięciu naturalnych i sztucznych odsłoneń pobrano próbki utworów o zróżnicowanej litologii. Próbki gipsów pobrano z pięciu naturalnych odsłoneń i kamieniołomów w Galowie i Łatanicach, w przekopie w kueście w drodze z Winiar do Woli Zagajskiej, w Borkowie i w Gackach. Próbki wapieni litotamniowych pobrano w kamieniołomie na górze Kamnicy w Szańcu, w naturalnym odsłonięciu w Pęczelicach, a próbki margli

górnokredowych – w naturalnych odsłonięciach na Górze Byczowskiej w Zagórzycach i w Woli Chroborskiej.

Do terenowych badań właściwości fizykochemicznych wód, obejmujących pomiary przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW), temperatury pH i Eh wody oraz stężenia rozpuszczonego w niej tlenu, wykorzystano miernik wielofunkcyjny CX-401. Oznaczenia 9 makroskładników i składników podrzędnych oraz 32 występujących głównie w formie kationowej mikroskładników w wodach podziemnych wykonano w 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-ES). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Badania mineralogiczne wykonano w Pracowni Rentgenowskiej Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Sproszkowane próbki badano, wykorzystując dyfraktometr rentgenowski firmy PANalytical X'PERT PRO MPD PW 3040/60 z promieniowaniem Co K $\alpha$ 1 i filtrem żelaznym oraz detektorem paskowym X'Celerator. Oznaczenia jakościowe i ilościowe przeprowadzono przy pomocy programu komputerowego X'Pert HighScore Plus i bazy wzorców ICDD PDF-4 oraz wzorców strukturalnych bazy ICSD.

## SKŁAD MINERALNY SKAŁ ZBIORNIKOWYCH

### I WYSTĘPOWANIE BADANYCH PIERWIASTKÓW W STREFIE AKTYWNEJ WYMIANY WÓD

Próbki gipsów zawierały ok. 80,0–98,0% wag. tego minerału. W niewielkich lub śladowych ilościach występowały w nich: kalcyt (w niektórych próbkach 3,0–10,0% wag.), kwarc (<0,5–2,0% wag.), celestyn (0,5–1,0% wag.), smektyt (montmorillonit), illit (ok. 1,0% wag.) i skalenie (w próbce z Łatanic ok. 5,0% wag.). Kwarc, skalenie i minerały ilaste pochodziły z materiału zwietrzelinowego z ładu, natomiast kalcyt, celestyn i w jednym przypadku bassanit (w śladowej ilości) powstały w wyniku ewaporacji wód. W próbkach wapieni litotamniowych i margli stwierdzono obecność: kal-

cytu (75,0–95,0% wag.), kwarcu i niekiedy krzemionki opalowej CT (2,0–10,0% wag.), minerałów ilastych – smektytu (montmorillonitu), illitu/ miki, kaolinitu (0,5–14,0% wag.), śladów gipsu, skalenia (0,5–1,0% wag.). W próbce z Pęczelic znaleziono klinoptilolit, minerał należący do grupy zeolitów z przewagą Na i K nad Ca, w ilości ok. 3,0–4,0% wag.; być może śladowo występuje on też w marglach w Górze Byczowskiej. Znane są wystąpienia tego minerału w skałach osadowych – wapieniach, kredzie i marglach (Bzowska i in., 2011).

Tabela 1

**Zawartość makro- i mikrośladowców w wodach z poziomów wodonośnych neogenu i kredy w rejonie Niecki Nidziańskiej (kwiecień 2011 r.) i w litosferze**  
 Concentration of major components and trace elements in the waters of Neogene and Cretaceous aquifer in the Nida Basin area (April 2011) and in the lithosphere

Element hydrogeochemiczny	Zakres występowania				Granica oznaczalności	Maksymalne dopuszczalne stężenie <sup>1)</sup>	Tłó hydrogeochemiczne <sup>2), 3)</sup>	Stężenie pierwiastków		Intensywność migracji <sup>4)</sup>
	gipsy Ng systemy lokalne	gipsy Ng system pośredni	wapnienie litotamniowe Ng	Margle K3				A	B	
	[mg/dm <sup>3</sup> ]									
Ca	381–562	137–483	53–121	34–78	0,05	–	2–200 <sup>3)</sup>	II	V	MR
Mg	4,6–23,2	105–273	(3,3) <sup>5)</sup> 7,5–13,3	8,6–24,9	0,05	–	0,5–50 <sup>3)</sup>	II	V	MR
Na	6,2–14,3	194–260	5,5–25,4	8,0–9,5	50	200	1–60 <sup>3)</sup>	II	V	MR
K	2,0–11,9	46–63	(1,7) <sup>5)</sup> 5,5–15,9	0,5–4,2	0,05	–	0,5–10 <sup>3)</sup>	II	VI	MSR
HCO <sub>3</sub>	244–350	331–560	297,8–351,0	375,3–393,5	–	–	50–200 <sup>2)</sup>	–	–	–
SO <sub>4</sub>	837–1158	1440–2532	(30) <sup>5)</sup> 90–105	30–33 (87) <sup>5)</sup>	6	250	5–60 <sup>3)</sup>	III	V	MBR
Cl	16–53 (90) <sup>5)</sup>	b.d.	18–32 (84) <sup>5)</sup>	30–49	5	250	2–60 <sup>3)</sup>	III	V	MBR
Si	6,7–13,3	b.d.	9,3–11,9	6,4–10,9	0,04	–	1–30 <sup>3)</sup>	I	VI	MSR
PO <sub>4</sub>	0,71–0,90	<4000 <sup>6)</sup>	0,70–0,79 (4,17) <sup>5)</sup>	0,74–0,79	0,14	–	–	III	VIII	MSR
Sr	(4,12) <sup>5)</sup> 7,17–12,48	8,51–11,99	0,35–0,56 (1,19) <sup>5)</sup>	0,34–1,10	0,001	–	0,005–0,05 <sup>2)</sup>	IV	VII	MR
	[μg/dm <sup>3</sup> ]									
Ba	9–38	<80 <sup>6)</sup>	(32) <sup>5)</sup> 51–121	20–31	0,11	–	2–10 <sup>2)</sup>	IV	VII	MSR
Br	28–140 (301) <sup>5)</sup>	b.d.	28–76	99–196	9	–	0–100 <sup>2)</sup>	VI	VII	MBR
B	50–114	3572–3950	32–83	19–31	6	1000	10–100 <sup>3)</sup>	V	VIII	MBR
Li	10,7–46,9	<1000 <sup>6)</sup>	8,7–34,5	3,1–10,6	0,1	–	0–50 <sup>2)</sup>	V	VIII	MSR
Al	4–9 (18) <sup>5)</sup>	<600 <sup>6)</sup>	4–7	5–44	4	200	50–500 <sup>3)</sup>	II	VII	MMR
Fe	<10	<10 000 <sup>6)</sup>	<10	<10–52	10	200	20–5000 <sup>3)</sup>	II	VII	MB
Cu	6,6–14,0	<80 <sup>6)</sup>	1,1–2,9	1,1–3,9	0,2	2000	1–20 <sup>3)</sup>	IV	VIII	MSR
Sc	2–5	b.d.	3–4	2–4	1	–	–	V	XI	MMR
U	2,4–10,8	<3000 <sup>6)</sup>	1,0–4,2 (9,2) <sup>5)</sup>	0,7–1,9	0,02	–	0,5–5,0 <sup>2)</sup>	VI	IX	MR
Rb	2,0–6,4	b.d.	1,3–5,8	0,2–2,1	0,01	–	0–30 <sup>2)</sup>	IV	IX	MSR
Mo	2,0–14,0 26,2–39,8	<300 <sup>6)</sup>	0,6–1,8	0,2–1,9	0,1	–	1–5 <sup>2)</sup>	VI	IX	MR
As	0,5–3,0 (9,3) <sup>5)</sup>	<3000 <sup>6)</sup>	0,6–1,6	<0,5–0,7	0,5	10	1–5 <sup>2)</sup>	VI	IX	MSR
Cd	0,9–2,0 4,0–5,1	<700 <sup>6)</sup>	1,2–3,8	0,8–1,6	1,13	5	0,1–0,5 <sup>3)</sup>	VII	X	MSR
Zn	3,0–5,8	<300 <sup>6)</sup>	<0,5–4,1	<0,5–11,1	0,6	–	5–50 <sup>3)</sup>	IV	VII	MSR
Cr	0,6–1,0	<300 <sup>6)</sup>	0,6–1,2 (3,0) <sup>5)</sup>	0,7–1,0	0,6	50	0,1–20 <sup>3)</sup>	IV	VIII	MMR
Mn	0,3–2,7	<50–65 <sup>6)</sup>	0,4–0,7	0,3–1,7	0,17	50	10–50 <sup>2)</sup>	III	VII	MB
Ni	<0,2–2,4	<300 <sup>6)</sup>	<0,2–1,2	0,3–1,4	0,2	20	1–5 <sup>3)</sup>	IV	VIII	MSR
Se	<0,5–5,2	b.d.	<0,5–1,5	<0,5–2,9	0,5	10	0,5–1,0 <sup>2)</sup>	VIII	IX	MR
Pb	<0,1–0,2	<4000 <sup>6)</sup>	<0,1–0,6	<0,1–2,3	0,1	25	1–10 <sup>3)</sup>	V	IX	MSR
V	<0,2–2,7	<200 <sup>6)</sup>	<0,2–0,7	0,5–1,6	0,2	–	0,5–2,0 <sup>2)</sup>	IV	IX	MR
Hg	<0,1–0,2	b.d.	<0,1–0,2	0,2	0,1	1	0,5–3,0 <sup>3)</sup>	VIII	IX	MSR
Ce	0,10–0,12	b.d.	0,10–0,12	0,11–0,18	0,11	–	–	V	XII	–
Sn	0,08–0,17	b.d.	0,05–0,11 (0,29) <sup>5)</sup>	0,08–0,09 (0,67) <sup>5)</sup>	0,06	–	–	VI	X	MSR
Co	<0,02–0,10	<300 <sup>6)</sup>	0,03–0,09	0,02–0,06	0,02	–	0,5–3,0 <sup>2)</sup>	V	IX	MB
Rh	0,15–0,47	b.d.	<0,01–0,04	0,01–0,03	0,01	–	–	–	–	–

Tabela 1 cd.

Element hydrogeochemiczny	Zakres występowania				Granica oznaczalności	Maksymalne dopuszczalne stężenie <sup>1)</sup>	Tło hydrogeochemiczne <sup>2), 3)</sup>	Stężenie pierwiastków		Intensywność migracji <sup>4)</sup>
	gipsy Ng systemy lokalne	gipsy Ng system pośredni	wapienie litotamniowe Ng	Margle K3				A	B	
	[µg/dm <sup>3</sup> ]									
Sb	<0,05–0,20	<2000 <sup>6)</sup>	0,06–0,12	0,06–0,08 (0,32) <sup>5)</sup>	0,05	5	–	VII	IX	–
W	0,02–0,08 (0,63) <sup>5)</sup>	<2000 <sup>6)</sup>	<0,02–0,10 (0,29) <sup>5)</sup>	0,09–0,11	0,05	–	–	VI	XI	MMR
Ge	0,05–0,14 0,22–0,29	b.d.	<0,05–0,11	<0,05–0,06	0,05	–	–	VI	X	MSR
Re	<0,01–0,06 0,22–0,33	b.d.	<0,01–0,05	<0,01–0,01	0,01	–	–	IX	–	MR
Zr	<0,02–0,09 (0,16) <sup>5)</sup>	b.d.	<0,02–0,06	<0,02–0,04 (0,12) <sup>5)</sup>	0,02	–	–	IV	IX	MMR
Ru	0,18–0,65	b.d.	<0,05–0,15	<0,05	0,05	–	–	–	–	MMR

<sup>1)</sup> Według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU Nr 72, poz. 466)

<sup>2)</sup> Najczęściej spotykane stężenia w niskomineralizowanych wodach podziemnych w strefie utleniającej (Macioszczyk, 1987)

<sup>3)</sup> Tło hydrogeochemiczne stężeń dla typowych naturalnych wód podziemnych w Polsce (Witczak, Adamczyk, 1995)

<sup>4)</sup> Intensywność migracji w środowisku utleniającym, alkalicznym (Perelman, 1971 za: Macioszczyk, Dobrzyński, 2002): MBR – migranty bardzo ruchliwe, MR – migranty ruchliwe, MSR – migranty słabo ruchliwe, MB – migranty bezwładne w środowisku utleniającym, MMR – migranty mało ruchliwe w większości warunków

<sup>5)</sup> Wartości odbiegające od subpopulacji

<sup>6)</sup> Próbkę wód systemu pośredniego badano w Acme Analytical Laboratories w Vancouver w Kanadzie, jako wody słabo zmineralizowane (<0,1% TDS) – grupa 2C. Oznaczenia mikroelementów przeliczona przez Acme na podstawie wyników spoza zakresu pomiarowego (oznaczenia ICP-MS). Wyniki te należy traktować wyłącznie jako możliwe maksymalne wartości stężeń

A – stężenie pierwiastków występujących w litosferze (Švarcev, 1998), B – stężenia pierwiastków występujących w hydrosferze (wody podziemne niskomineralizowane; Švarcev, 1998): I – >10<sup>1</sup> % wag., II – 10<sup>1</sup>–10<sup>0</sup> % wag., III – 10<sup>0</sup>–10<sup>-1</sup> % wag., IV – 10<sup>-1</sup>–10<sup>-2</sup> % wag., V – 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> % wag., VI – 10<sup>-3</sup>–10<sup>-4</sup> % wag., VII – 10<sup>-4</sup>–10<sup>-5</sup> % wag., VIII – 10<sup>-5</sup>–10<sup>-6</sup> % wag., IX – 10<sup>-6</sup>–10<sup>-7</sup> % wag., X – 10<sup>-7</sup>–10<sup>-8</sup> % wag., XI – 10<sup>-8</sup>–10<sup>-9</sup> % wag., XII – 10<sup>-9</sup>–10<sup>-10</sup> % wag.

b.d. – brak danych

<sup>1)</sup> According to Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU Nr 72, poz. 466)

<sup>2)</sup> The most common concentrations of elements in low mineralized groundwaters in the oxidation zone (Macioszczyk, 1987)

<sup>3)</sup> Hydrochemical background of typical elements in groundwater in Poland (Witczak, Adamczyk, 1995)

<sup>4)</sup> Migration intensity in alkaline oxidation environment (Perelman, 1971 *vide*: Macioszczyk, Dobrzyński, 2002): MBR – very mobile migrants, MR – mobile migrants, MSR – low mobile migrants, MB – migrants immobile in most environments

<sup>5)</sup> Values deviating from the subpopulation

<sup>6)</sup> Samples of water from the intermediate system were analysed in Acme Analytical Laboratories according to the accepted methodology for low mineralized water (<0,1% TDS) – group 2C. The analysis of microelements was recalculated by Acme basing on the results from outside of measurements range (ICP-MS). These results should be considered only as a possible maximum concentration values

A – concentration of elements present in lithosphere (Švarcev, 1998), B – concentration of elements present in hydrosphere (low mineralized groundwaters; Švarcev, 1998): I – >10<sup>1</sup> wt %, II – 10<sup>1</sup>–10<sup>0</sup> wt %, III – 10<sup>0</sup>–10<sup>-1</sup> wt %, IV – 10<sup>-1</sup>–10<sup>-2</sup> wt %, V – 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> wt %, VI – 10<sup>-3</sup>–10<sup>-4</sup> wt %, VII – 10<sup>-4</sup>–10<sup>-5</sup> wt %, VIII – 10<sup>-5</sup>–10<sup>-6</sup> wt %, IX – 10<sup>-6</sup>–10<sup>-7</sup> wt %, X – 10<sup>-7</sup>–10<sup>-8</sup> wt %, XI – 10<sup>-8</sup>–10<sup>-9</sup> wt %, XII – 10<sup>-9</sup>–10<sup>-10</sup> wt %

b.d. – no data

W strefie aktywnej wymiany wód podziemnych najwyższe stężenie spośród analizowanych elementów osiągają Ca, Mg, Na, SO<sub>4</sub>, Cl (od 10<sup>-2</sup> do 10<sup>-3</sup> % wag.), K, Si (od 10<sup>-3</sup> do 10<sup>-4</sup> % wag.) oraz Sr, Ba, Br, Al, Fe, Zn i Mn (od 10<sup>-4</sup> do 10<sup>-5</sup> % wag.). Stężenie pozostałych elementów w wodach podziemnych mieści się w przedziale od 10<sup>-5</sup> do 10<sup>-10</sup> % wag. (Švarcev, 1998; [tab. 1](#) – kol. B).

W środowisku utleniającym, obojętnym i alkalicznym, które reprezentują poziomy wodonośne neogenu i kredy gór-

nej w rejonie Niecki Nidziańskiej, bardzo ruchliwymi migrantami wodnymi są S, Cl, Br, B, ruchliwymi – Ca, Mg, Na, Sr, V, Mo, Se, U, Re, słabo ruchliwymi – K, Si, P, Ba, Li, Cu, Rb, As, Cd, Zn, Ni, Pb, Hg, Sn, Ge, bezwładnymi (w środowisku utleniającym) lub mało ruchliwymi (w większości warunków) – pozostałe elementy hydrogeochemiczne (Macioszczyk, 1987; Witczak, Adamczyk, 1995; [tab. 1](#)).



## WYNIKI BADAŃ

Skład mineralny skał zbiornikowych, stopień zakrycia poziomu wodonośnego, warunki krążenia wód (systemy lokalne, system pośredni) i ruchliwość migrantów wodnych determinują właściwości fizykochemiczne i skład chemiczny wód podziemnych.

Wody podziemne serii gipsonośnej badenu odznaczały się następującymi parametrami fizykochemicznymi: PEW 1936–2509  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH 6,97–7,34, Eh 355–427 mV, stężenie rozpuszczonego tlenu 5,70–15,30  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , temperatura 7,2–9,9°C. Wody podziemne serii wapieni litotamniowych badenu miały niższą PEW – 590–1050  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Wartości pozostałych parametrów były zbliżone: pH 6,71–7,34, Eh 383–394 mV, stężenie rozpuszczonego tlenu 6,90–17,70  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , temperatura 9,1–10,3°C. Wody źródeł drenujących górnokredowy poziom wodonośny charakteryzowały się najniższą PEW (643–698  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), stwierdzono w nich również niskie stężenie rozpuszczonego tlenu (5,20–7,40  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ). Wartości pozostałych parametrów były podobne jak w przypadku pozostałych wód: pH o odczynie słabo zasadowym – 7,14–7,19, Eh 341–398 mV, temperatura 7,0–9,1°C. Pod względem parametrów od badanej populacji wód odróżniały się silniej zmineralizowane wody wypływające z ascenzyjnych źródeł siarkowodorowych w Owczarach i w Gadawie. Pomierzone wartości PEW w wodach tych źródeł wynosiły 10 577 i 16 551  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Odczyn wód był zasadowy (pH 7,24–7,40), a ich temperatura względnie niska (7,3–8,2°C). W Owczarach stwierdzono redukcyjny charakter środowiska hydrogeologicznego (Eh –40 mV).

Wody serii gipsonośnej badenu reprezentujące lokalne systemy przepływu odznaczały się mineralizacją dochodzącą do 2,17  $\text{g}/\text{dm}^3$  i typem hydrochemicznym  $\text{SO}_4\text{-Ca}$ , natomiast wody ze źródeł ascenzyjnych, reprezentujące pośredni system przepływu – mineralizacją 8,00–11,00  $\text{g}/\text{dm}^3$  i typem hydrochemicznym  $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$ . Wody krążące płytko w wapieniach litotamniowych miały mineralizację 0,44–0,70  $\text{g}/\text{dm}^3$  i typ hydrochemiczny  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ , a wody krążące płytko w marglach górnokredowych – mineralizację 0,53–0,64  $\text{g}/\text{dm}^3$  i typ hydrochemiczny  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  lub  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ . W syste-

mach płytkiego krążenia wśród makroskładników najbardziej zróżnicowane były stężenia Ca (od 34,00–78,00  $\text{mg}/\text{dm}^3$  w marglach do 381,00–562,00  $\text{mg}/\text{dm}^3$  w gipsach) i  $\text{SO}_4$  (od 30,00–33,00  $\text{mg}/\text{dm}^3$  w marglach do 837,00–1158,00  $\text{mg}/\text{dm}^3$  w gipsach). Znalazło to odzwierciedlenie w przeciętnym udziale jonów głównych (tab. 2). Składniki podrzędne w płytkich systemach krążenia osiągały podobne stężenia w wodzie (Si 6,40–13,30  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ; P Q 0,71–0,90  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ).

Spośród mikroskładników w najwyższym stężeniu w analizowanych wodach występował Sr (0,34–12,48  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), który dominował w poziomie wodonośnym gipsów (4,12–12,48  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ). O rząd wielkości niższe było stężenie Br (28,00–301,00  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), przeważającego w wodach z margli i gipsów (odpowiednio 99,00–196,00 i 28,00–301,00  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). W wodach z gipsów i wapieni litotamniowych płytkich systemów krążenia wyższe stężenie osiągały z kolei B (odpowiednio 50,00–114,00 i 32,00–83,00  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) i Li (8,70–46,90  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), a w środowisku wodnym wapieni litotamniowych dominował Ba (32,00–121,00  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). W ilościach drugorzędnych występowały Al, Cu, Sc, U, Rb, Mo i Zn (<0,50–44,00  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), obecne zwykle w większym stężeniu w wodach z utworów neogenu. W środowisku gipsów wyróżniało się stężenie Mo, Cd i Ge w wodach drenowanych źródłami (odpowiednio 2,00–14,00, 0,90–2,00 i <0,05–0,14  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) i wyższe stężenie ww. elementów w wodach drenowanych w kamieniołomie w Borkowie (odpowiednio 26,20–39,80, 4,00–5,10 i 0,22–0,29  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; tab. 1). Z mikroskładników, których zawartość w badanych wodach wynosiła przeważnie <1,00  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , Cr, Ni, Hg, Ce, Sn, Co, Sb i W występowały w podobnym stężeniu we wszystkich trzech poziomach wodonośnych płytkich systemów krążenia, Mn, Se, V, Rh, Zr i Ru – w wyższym stężeniu w wodach z gipsów, Ge i Re – w wyższym stężeniu w wodach z gipsów i z wapieni litotamniowych), Pb – w wyższym stężeniu w wodach z margli. W badanej populacji wód stężenie mikroskładników było zdecydowanie najwyższe w wodach pośredniego systemu krążenia w gipsach (m.in. Sr do 11,99  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , B do 3950,00  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , Mn do 65,00  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ).

**Tabela 2**

**Przeciętny udział jonów głównych w lokalnych systemach przepływu wód podziemnych rejonu Niecki Nidziańskiej – kwiecień 2011 r.**

Mean share of major components in the local flow system of groundwater in the Nida Basin area – April 2011

Poziom wodonośny	Jony główne [% mval/dm <sup>3</sup> ]						
	kationy				aniony		
	Ca	Mg	Na	K	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Cl
Gipsy Ng	89,9–96,4	1,9–6,2	1,1–3,6	0,2–1,3	74,9–82,2	13,8–22,2	1,7–4,1
Wapienie litotamniowe Ng	65,6–80,3	3,8–19,6	6,0–9,8	0,6–6,8	10,4–26,8	55,1–81,1	7,9–23,3
Margle K3	47,2–65,2	21,9–38,4	5,6–12,5	0,4–3,0	7,4–19,4	67,8–80,7	10,6–16,9

W porównaniu z tłem hydrogeochemicznym makroskładników dla typowych wód podziemnych w Polsce w badanych płytkich systemach krążenia stwierdzono podwyższone stężenie: w poziomie wodonośnym gipsów – Ca,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ , w poziomie wodonośnym wapieni litotamniowych –  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ , a w poziomie wodonośnym margli –  $\text{HCO}_3$ . Wśród mikroskładników we wszystkich badanych płytkich

systemach krążenia w podwyższonym stężeniu występowały Sr, Ba i Cd, w przypadku gipsów i margli także Br i Se, a w przypadku gipsów – B, U i Mo. Mikroskładnikami występującymi w badanych wodach podziemnych w obniżonym stężeniu były natomiast Al, Fe, Mn, Pb, Hg i Co (tab. 1).

## WNIOSKI

1. Zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych i składu chemicznego wód w rejonie Niecki Nidziańskiej w górnej części hydrosfery podziemnej wynika ze zróżnicowania: wykształcenia litologicznego ośrodka skalnego (utwory siarczanowe, węglanowe), stopnia izolacji poziomu wodonośnego i głębokości krążenia wód. W lokalnych systemach przepływu, reprezentujących środowisko utleniające (Eh ok. 340–430 mV), mineralizacja wód serii gipsonośnej badanu o typie hydrochemicznym  $\text{SO}_4$ -Ca przekraczała  $2,00 \text{ g/dm}^3$ , a w ośrodku węglanowym mineralizacja wód o typie hydrochemicznym  $\text{HCO}_3$ -Ca lub  $\text{HCO}_3$ -Ca-Mg wynosiła  $0,44$ – $0,70 \text{ g/dm}^3$ . Badane wody podziemne występujące w krasie gipsowym, reprezentujące pośredni system przepływu i środowisko redukcyjne (Eh –40 mV), były silniej zmineralizowane (mineralizacja do  $11,00 \text{ g/dm}^3$ ), a ich typ hydrochemiczny określono jako Cl- $\text{SO}_4$ -Na.

2. Nie odnotowano istotnego zróżnicowania chemizmu wód w poziomach wodonośnych skał węglanowych Niecki Nidziańskiej w płytkim systemie krążenia (z wyjątkiem wyższego stężenia Mg w wodach poziomu górno-kredowego). Na kształtowanie się chemizmu tych wód wpływa głównie szybki obieg wody i podobny skład mineralny skał zbiorniczych (kalcyt, drugorzędnie kwarc, krzemionka opalowa CT i minerały ilaste).

3. Nie stwierdzono ścisłej korelacji między stężeniem mikroskładników w badanych wodach a intensywnością ich migracji w środowisku utleniającym alkalicznym. Poza migrantami bardzo ruchliwymi, jak Br i B, wysokie było stężenie ruchliwego Sr oraz słabo ruchliwych Ba i Li. Szczególną ruchliwością odznaczał się Br, którego zawartość (wyrażona w procentach wagowych) w niskozmineralizowanych wodach podziemnych była zaledwie o jeden rząd wielkości niższa niż w litosferze, podczas gdy przeciętne różnice w przypadku innych mikroskładników wyniosły co najmniej trzy rzędy wielkości. We względnie niskim stężeniu występowały mało ruchliwy Al i bezwładny migrant Fe, których udział w litosferze sięga aż 1,0–10,0% wag.

4. Wyniki wykonanych badań dowodzą, że można przeprowadzić interpretację stężenia w wodzie co najmniej 30 mikroskładników w płytkich systemach krążenia. Taka interpretacja w skali ponadregionalnej jest możliwa po ustaleniu tła hydrogeochemicznego dla poszczególnych mikroskładników w odniesieniu do zróżnicowanych litologicznie ośrodków skalnych.

## LITERATURA

- BARBACKI A.P., 2004 — Zbiorniki wód geotermalnych niecki miechowskiej i środkowej części zapadliska przedkarpackiego. IGSMiE PAN, *Stud. Rozpr. Monogr.*, **125**.
- BZOWSKA G., KRZYKAWSKI T., RÓŻKOWSKI J., 2011 — Skład mineralny utworów neogenu oraz kredy i formujący się w nich chemizm wód podziemnych (w obszarze krasowym Niecki Nidziańskiej). *W: Materiały 45. Sympozjum Speleologicznego, Ojców 20–23.10.2011 r.*: 45–46. Sekcja Speleol. Pol. Tow. Przyn. im. Kopernika, Kraków.
- CHWALIK A., 2006 — Ewolucja wybranych form rzeźby Niecki Soleckiej (Niecka Nidy). *Arch. WNoZ UŚ, Sosnowiec*.
- HERMAN G., GAŁOŁ J., 2000 — Wody mineralne w rejonie Buska-Zdroju i Solca-Zdroju. *Prz. Geol.*, **48**, 7: 616–618.
- JÓŹWIĄK K., RÓŻKOWSKI J., ANDREJCZUK V., 2008 — Uwarunkowania geogeniczne rozpuszczania skał gipsowych w zlewni Potoku Skorocickiego (Niecka Nidy) w świetle modelowania hydrogeochemicznego. *W: Materiały 42. Sympozjum Speleologicznego, Tarnowskie Góry 24–26.10.2008 r.*: 67–68. Sekcja Speleol. Pol. Tow. Przyn. im. Kopernika, Kraków.
- KRAWCZYK A.J., MATEŃKO T., MAŁY J., PORWISZ B., 1999 — Wody lecznicze Buska-Zdroju w świetle dotychczasowych badań. *W: Współczesne Problemy Hydrogeologii*. T. 9: 159–164. Państw. Inst. Geol., Kielce–Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., 1987 — Hydrogeochemia. Wydaw. Geol., Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002 — Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU Nr 72, poz. 466).
- RÓŻKOWSKI J., RÓŻKOWSKI A., 2010 — Pochodzenie mineralizacji wód siarczkowych Buska i ich paleogeneza. *W: Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju* (red. R. Lisik): 151–183. Wydaw. XYZ, Kielce.
- RÓŻKOWSKI J., ANDREJCZUK V., PULINA M., CHWALIK A., 2006 — Geogeniczne uwarunkowania formowania się składu chemicznego wód podziemnych w obszarze występowania

- krasu gipsowego Niecki Nidziańskiej. *W: Regionalne Studia Ekologiczno-Krajobrazowe* (red. A. Richling i in.). *Probl. Ekol. Kraj.*, **16**: 391–399.
- RÓŻKOWSKI J., JÓŹWIAK K., ANDREJCZUK V., 2011 — Chemizm wód podziemnych serii gipsonośnej badenu w północnej części zapadliska przedkarpackiego. *W: Współczesne Problemy Hydrogeologii* (red. J. Górski, A. Sadurski). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **445**: 573–582.
- ŠVARCEV S.L. 1998 — *Gidrogeochimija*. Nauka, Novosibirsk.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1995 — *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. T. 2. Biblioteka Monitoringu Środowiska. PIOŚ, Warszawa.

## SUMMARY

The paper presents the results of groundwater chemistry research in the Nida Basin carried out in April 2011. Water from 17 springs and the Borków gypsum quarry was sampled. Samples from nine natural and artificial outcrops of different lithologies were also collected for mineralogical study. The variability of physico-chemical properties and chemistry of water in the Nida Basin results from lithology of rocks (sulphates and carbonates), degree of aquifer isolation, and depth of water circulation. Water of the Badenian gypsum series represents local flow systems and an oxidizing environment. Its mineralization is over 2.00 g/dm<sup>3</sup> and the hydrochemical type is SO<sub>4</sub>-Ca. In ascending springs representing an intermediate flow system and reducing environment, the water mineralization reaches 8.00–11.00 g/dm<sup>3</sup> and the hydrochemical type is changing to Cl-SO<sub>4</sub>-Na. In the carbonate rock environment of shallow flow system, essential differentiation of water chemistry (except for a higher Mg concentration in the Upper Cretaceous aquifer) is not observed. This water chemistry is controlled primarily by a high velocity of water flow circulation and similar mineral composition of reservoir rocks (calcite, secondary quartz,

opal silica CT, clay minerals). The mineralization of water circulating in lithotamniun carbonates is 0.44–0.70 g/dm<sup>3</sup> and its hydrochemical type is HCO<sub>3</sub>-Ca. The mineralization of water circulating in Upper Cretaceous marls is 0.53–0.64 g/dm<sup>3</sup> and its hydrochemical types are HCO<sub>3</sub>-Ca and HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg. Among trace elements, a close correlation between their concentrations in examined water and intensity of migration in oxidizing, alkaline environment does not exist. Trace elements that occur at highest concentrations in the studied groundwater include mobile Sr (0.34–12.48 mg/dm<sup>3</sup>), very mobile Br (28.00–301.00 µg/dm<sup>3</sup>), low mobile Ba (9.00–121.00 µg/dm<sup>3</sup>) and Li (3.10–46.90 µg/dm<sup>3</sup>). Al, Cu, Sc, U, Rb, Mo and Zn (<0,5–44.00 µg/dm<sup>3</sup>) are secondary elements. The variety of trace elements occurring at low concentrations in the underground hydrosphere, such as Mo, Cd and Ge, can be used as human-influence factors. The study shows that such interpretation of concentration of at least 30 trace elements in the water is potentially possible. It is legitimate after determination, on an over-regional scale, of the hydrogeochemical background of several trace elements in rocks of different lithologies.